Über
Disubstitutionsprodukte der Essigsäure und Malonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät
(Sektion II)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Valentin Hottenroth

aus Johannisberg a. Rhein.

Kaiserslautern.
Druck von Ph. Rohr (Inh.: Emil Rohr).

Über
Disubstitutionsprodukte der Essigsäure und Malonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät
(Sektion II)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Valentin Hottenroth

aus Johannisberg a. Rhein.

ACAD. LUDB. BAT. BIBL.

Kaiserslautern.
Druck von Ph. Rohr (Inh.: Emil Rohr).

Meinen Eltern in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter v. Baeyer für die Förderung meiner Studien und Herrn Professor Dr. Richard Willstätter für die Anregung zu dieser Arbeit und für die bewährten Ratschläge, mit welchen er mir bei deren Ausführung stets in liebenswürdigster Weise zur Seite stand, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0180

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Einleitung 9

B. Derivate der Essigsäure:

I. Einwirkung von Ammoniak bezw. Aminen auf Halogensubstitutionsprodukte.

Theoretischer Teil 18

Experimentelles:

a) Einwirkung von Dimethylamin

1) auf Dijodessigester:

α) Tetromethyldiaminoessigester 28

β) Oxydimethylaminoessigsäure 31

2) auf Dijodessigsäure 35

b) Einwirkung von Ammoniak auf

1) Dijodessigester 36

2) Chlorjodessigester 36

3) Bromnitroessigester 39

c) Nitroessigesterkalium und Brombenzamid 41

d) Einwirkung von Diazoessigester auf

1) Wasserstoffsuperoxyd 43

2) Ammoniumsulfhydrat 44

II. Kondensation von Diäthyldioxyessigsäure mit Urethanen.

Theoretischer Teil 46

Experimentelles: 49

C. Derivate der Malonsäure: Über Bromnitromalonsäureester.

Theoretischer Teil 55

Experimentelles:

I. Bromnitromalonsäuredimethylester 63

II. Bromnitromalonsäurediäthylester 64

III. Verhalten der Ester

1) gegen Jodkalium 65

2) beim Erhitzen 66

3) gegen Dimethylamin 69

4) gegen Ammoniak 70

IV. Einwirkung von Brom auf Nitromalonester im Sonnenlicht . 73

A. Einleitung.

Unter den Substitutionsprodukten der Essigsäure und ihrer Homologen haben seit einer Reihe von Jahren die Diamino- und Oxyaminoderivate in chemischer und vor allem in physiologischer Beziehung besonderes Interesse erregt, seitdem nämlich mehrere dieser Verbindungen (neben Monoaminosäuren) unter den Spaltungsprodukten von Eiweisskörpern aufgefunden wurden.

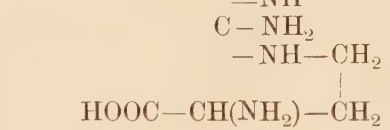
Aus dem Arginin, welches S. Hedin direkt durch Spaltung der Eiweißkörper mit Säuren erhielt und das auch im Pflanzenreich vielfach beobachtet wurde — so in Lupinenkeimlingen, in den Wurzeln von Brassica rapa, Helianthus tuberosus und Ptelea trifoliata, sowie in kleiner Menge im Runkelrübensafte — entsteht durch Einwirkung von Barythydrat in der Siedehitze Ornithin. Dieses hatte M. Jaffé[1]) aus Ornithursäure gewonnen, die er aus den Excrementen mit Benzoësäure gefütterter Hühner isolierte. Auf Grund seiner Untersuchungen fasste Jaffé das Ornithin als Diaminovaleriansäure auf. Die von A. Ellinger[2]) mittels Fäulnisbakterien ausgeführte Spaltung desselben unter Bildung von Pentamethylendiamin, und vor allem die erst vor wenigen Jahren von E. Fischer[3]) ausgeführte Synthese (s. unten) des Ornithins, bestätigten die Annahme Jaffés und liessen den Körper unzweifelhaft als α, δ-Diaminovaleriansäure

$$CH_2(NH_2).CH_2,CH_2.CH(NH_2).CO_2H$$

erscheinen. Das Ornithin war somit der erste Vertreter der damals

1) Ber. X. 1925 [1877] und XI. 406 (1878).
2) Z. ph. Ch. 29. 334.
3) Ber. 34. 454 [1901].

noch unbekannten Reihe aliphatischer Diaminosäuren. Wie die später erfolgte Synthese des Arginins[1]) zeigte, ist die Diaminosäure darin an Cyanamid gebunden, entsprechend der Formel:



Aber auch freie Diaminosäuren wurden bald darauf aus Eiweissprodukten isoliert. E. Drechsel[2]) fand unter den Spaltungsprodukten des Caseïns zwei Körper, von welchen er den einen, das Lysin, als α, ε-Diamidonormalcapronsäure, den anderen als Diamidoessigsäure ansprach.

Im Lysin wurde die 1,5-Stellung der Amidogruppen von A. Ellinger[3]) nachgewiesen, welcher zeigte, dass dasselbe bei der Fäulnisspaltung in Kohlensäure und Pentamethylendiamin zerfällt. Die Stellung der Carboxylgruppe wurde erst durch die später erfolgte Synthese des Lysins von E. Fischer sicher gestellt.

Die Diaminoessigsäure dagegen ist noch nicht weiter bekannt geworden. Nach neueren Untersuchungen[4]) ist es überhaupt sehr zweifelhaft, ob der von Drechsel beschriebene Körper die Diaminoessigsäure war, wowon weiter unten noch spezieller die Rede sein wird. In der allerjüngsten Zeit fand Z. H. Skraup[5]), ebenfalls bei der Hydrolyse des Caseïns, zwei weitere Diaminosäuren von der Zusammensetzung der Diaminoglutarsäure bezw. Diaminoadipinsäure.

Als ersten Vertreter der Oxyaminosäuren gewann E. Cramer[6]) aus dem Seidenleim das Serin. Dasselbe stellt eine α-Amino-β-oxypropionsäure dar, wie die späteren Synthesen besonders von E. Fischer (vergl. S. 13) zeigten. Letzterem ist es neuerdings im Verein mit seinen Schülern Skita[7]) und Dörpinghaus[8]) auch gelungen, das Serin unter den hydrolytischen Zersetzungsprodukten des Seidenfibroïns und des Horns aufzufinden. Eine dem Serin ähnliche schwefel-

1) E. Schulze und E. Wintetstein, Ber. 32, 3191 [1899].

2) Ber. 25, 3504 [1892] und Ber. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 1892. 116.

3) Z. ph. Ch. 29. 334.

4) R. Willstätter, Ber. 35, 1382.

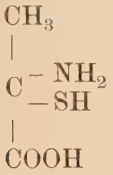
5) Ber. 37, 1596.

6) J. pr. Ch. 96, 76.

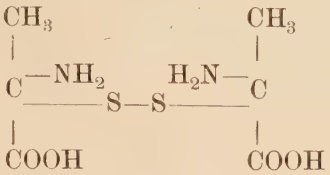
7) Z. ph. Ch. 36, 462.

8) Ebenda, 35. 221.

haltige Verbindung ist das Cysteïn, von Baumann entdeckt. Dasselbe entsteht aus dem Cystin, einem zuerst von Külz[1]) und Emmerling[2]) aufgefundenen Eiweissspaltungsprodukte, zu welchem das Cysteïn im Verhältnis eines Mercaptans zum Disulfid steht:



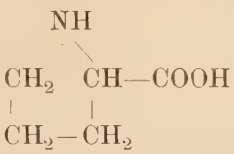
Cysteïn



Cystin.

Ferner fand Skraup vor kurzem, bei der schon oben erwähnten Hydrolyse des Caseïns, neben den genannten Diaminosäuren auch eine Reihe von Oxyaminosäuren, darunter die Oxyaminobernsteinsäure und die Dioxydiaminokorksäure.

Zu dem oben erwähnten Ornithin steht in engster genetischer Beziehung die α-Pyrrolidincarbonsäure:



die E. Fischer [3]) unter den Spaltungsprodukten des Caseïns sowie des Blutfibrins und Eieralbumins entdeckte.

Nachdem durch die gemachten Entdeckungen einmal das Interesse auf das Gebiet der Diamio- und Oxyaminosäuren hingelenkt war, wurden auch bald Versuche unternommen, Körper dieser Klasse auf rein synthetischen Wege darzustellen.

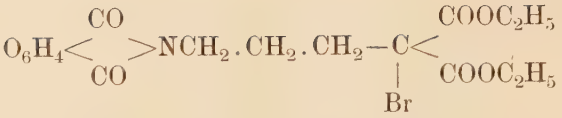
Die erste so erhaltene aliphatische Diaminosäure war die α, β-Diaminopropionsäure:

$$CH_2(NH_2).CH.(NH_2).COOH$$

welche E. Klebs[4]) durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf α, β-Dibrompropionsäure zunächst als Bromhydrat gewann. Die freie Säure stellte er dann aus dem Chlorhydrat mit Silberoxyd her.

Es folgt sodann eine Reihe glänzender Synthesen vonseiten E. Fischers. Dessen Versuch, aus dem Phtalimidopropylbrommalonester

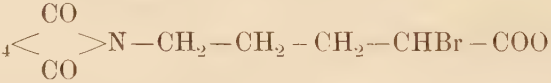
1) J. f. Biol. 27, 415.
2) Chem. Ztg. 1894, 1539.
3) Z. ph. Ch. 33, 151 und 412.
4) Z. ph. Ch. 19, 309 [1894].



durch Ammoniak direkt ein Derivat der α, δ-Diaminovaleriansäure zu erhalten, führte zur Synthese der α-Pyrrolidincarbonsäure [1]), nachdem schon vorher R. Willstätter [2]) bei Versuchen, die hauptsächlich die Synthese der Hygrinsäure bezweckten, durch Einwirkung von Ammoniak auf den α, δ-Dibrompropylmalonester ebenfalls als Hauptprodukt α-Pyrrolidincarbonsäure gewonnen hatte.

E. Fischer erhielt bei dem erwähnten Versuche unter verschiedenen Bedingungen stehts ein Gemisch von Phtalimid und anderen nicht krystllisierbaren Produkten. Nachdem diese Masse zur völligen Abspaltung des Phtalsäurerestes mit starker Salzsäure auf 100° erhitzt worden war, konnte aus dem Reaktionsprodukte die α-Pyrrolidincarbonsäure isoliert werden.

Aber auch die versuchte Synthese der α, δ-Diaminovaleriansäure (des Ornithins) vom Phtalimidopropylbrommalonester aus gelang E. Fischer [3]) und zwar in der Weise, dass er den genannten Ester zunächst durch Verseifung und Abspaltung einer Carboxylgruppe in die δ-Phtalimido-α-bromvaleriansäure



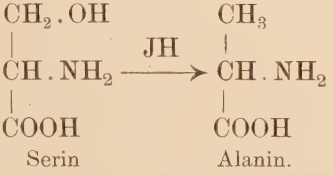
überführte, welche durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 50° (Ersatz des Broms durch Amid) und darauffolgende Behandlung mit starker Salzsäure (Abspaltung des Phtalsäurerestes) in α, δ-Diaminovaleriansäure überging.

Dieser Synthese ganz entsprechend führte Fischer die der α, γ-Diaminobuttersäure aus.[4])

Im Serin (s. oben) war die Stellung der Amido- und der Oxygruppe lange zweifelhaft, auch dann noch, als die Darstellung der beiden stereoisomeren Phenylserine [5]) und die Synthese des Isoserins gelungen war, welches zuerst von Melikow [6]) aus α- Chlormilchsäure und später

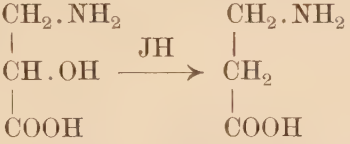
1) Ber. 34, 454 [1901].
2) Ann. 326, 91.
3) Ber. 34, 454.
4) Ber. 34, 2900.
5) E. Erlenmeyer jr., Ber. 25, 3445 [1892].
6) Ber. 12, 2227 [1879].

von E. Erlenmeyer jr.[1]) aus β-Chlormilchsäure, sowie von beiden[2]) aus Glycidsäure dargestellt wurde. Erst durch die Synthese des Serins aus Oxymethylenhippursäureester, die E. Erlenmeyer jr.[3]) gelang, und die gleichzeitig ausgeführte von E. Fischer und H. Leuchs[4]) wurde die Formel des Serins endgültig festgestellt. Die letztgenannten Autoren erhielten es durch Einwirkung von Ammoniak und Blausäure auf Glycolaldehyd und konnten es mit Jodwasserstoff zu gewöhnlichem Alanin reduzieren, wodurch die Konstitution des Serins als α-Amino-β-oxypropionsäure erwiesen wurde:



Serin Alanin.

Das Isoserin wurde unter gleichen Bedingungen in β-Aminopropionsäure übergeführt, ist also eine α-Oxy-β-Aminopropionsäure:



Isoserin β-Amidopropionsäure.

Es wurde auch neuerdings von A. Ellinger[5]) aus Diaminopropionsäure und salpetriger Säure, und gleichzeitig auf dieselbe Weise von Neuberg und Silbermann[6]) erhalten.

An diese Synthesen schliesst sich endlich noch die der α-Amino-γ-oxyvaleriansäure (aus Aldol) an, welche ebenfalls von E. Fischer und H. Leuchs[7]) ausgeführt wurde.

Auch zur Synthese der Diaminoessigsäure sind schon verschiedentlich Versuche gemacht worden, ohne dass ihre Darstellung bis jetzt gelungen wäre. Sie nimmt unter den Diaminoverbindungen der Essigsäurereihe insofern eine gesonderte Stellung ein, als in ihr beide

1) Ber. 13, 1077 [1880].
2) Ber. 13, 958 und 1260.
3) Ber. 35, 3769 [1902].
4) Ber. 35, 3772.
5) Ber. 37, 335 [1904].
6) Ber. 37, 341.
7) Ber. 35, 3772.

Amidgruppen notwendig mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sein müssen.

Verbindungen von der Atomgruppierung $>C<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ sind seit langem, zum Teil als ganz beständige Körper, bekannt. Hierher gehören zunächst die Methylendiamine, deren ersten Vertreter S. Kolotow[1]) aus Trioxymethylen und Diäthylamin in Gestalt des Tetraäthylmethylendiamins

$$H_2C<\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}$$

gewann. Nach ihm stellte A. Ehrenberg[2]), der den genannten Körper genauer untersuchte, mehrere analoge Verbindungen her, das Tetrapropylmethylendiamin, das Tetraisobutylmethylendiamin und das Dipiperidylmethan, alle aus Trioxymethylen und der entsprechenden Base.

Auf gleiche Weise hat L. Henry[3]) aus wässeriger Formaldehydlösung und Amid- bezw. Imidbasen das Tetramethylmethylendiamin und eine Reihe von Derivaten des Amidomethylalkohols dargestellt.

Eine andere Reihe hierher gehöriger Verbindungen müssen wir schon als Derivate der Diaminoessigsäure bezeichnen.

C. Böttinger[4]) erhielt durch Einwirkung von Anilin auf Glyoxylsäure eine Verbindung von der empirischen Formel $C_{14}H_{14}N_2O_2$. Die Bildung von Carbanilid bei der Spaltung des Körpers lässt in demselben eine Diphenyldiaminoessigsäure

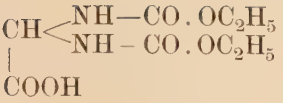
$$\begin{matrix}CH(NHC_6H_5)_2\\|\\COOH\end{matrix}$$

vermuten, wie auch das Lehrbuch von Beilstein (Bd. II. S. 431) den Körper zitiert, während Böttinger selbst die Verbindung als Anilinsalz der Anilglyoxylsäure auffasste.

Ebenfalls aus Glyoxylsäure stellte später A. Hantzsch[5]) durch Condensation derselben mit Urethan ein Diaminoessigsäurederivat von der Formel

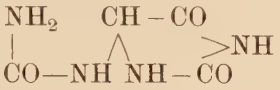
---

1) Ber. 18 R. 611.
2) J. pr. Ch. 36. 117 [1887].
3) Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 26, 200 [1893] und 28, 355 [1894].
4) Ber. XI. 1559.
5) Ber. 27, 1249.



her.

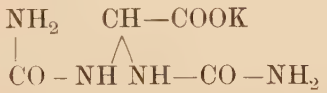
Hier ist auch das Allantoïn:



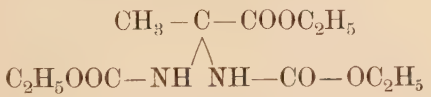
zu nennen, das als Produkt des tierischen Stoffwechsels lange bekannt ist und, ebenso wie Allantoïnsäure, der Konstitution nach in enger Beziehung zur Diaminoessigsäure steht.

Ponomarew[1]) beschreibt die Darstellung der Allantoïnsäure aus ihrem Kaliumsalze, über dessen Bildung aus Allantoïn und Alkali Mulder[2]) die ersten Angaben machte. Neuerdings hat L. J. Simon[3]) sich mit diesen Verbindungen beschäftigt und vor kurzem die Überführung des Allantoïnkaliums

in das Kaliumsalz der Allantoïnsäure



beschrieben. Derselbe Autor stellte auch (aus Brenztraubensäureester und Harnstoff) die dem Homoallantoïn — d. i. ein am Kohlenstoff methyliertes Allantoïn — entsprechende Homoallantoïnsäure bezw. deren Ester dar[4]), deren Constitutionsformel

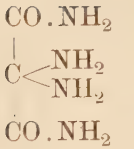


sie als Derivate der α, α-Diaminopropionsäure erscheinen lässt.

Ein Derivat der Malonsäure, das hier noch zu nennen wäre, ist das von Conrad und Brückner[5]) dargestellte Diaminomalonylamid:

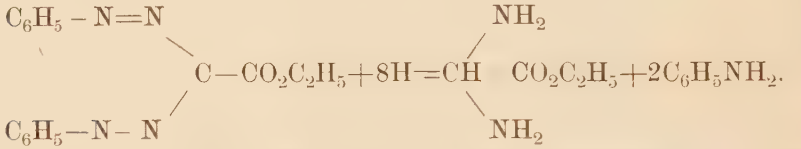
---

1) Journ. d. russ. chem. Ges. 11. 13. (1878).
2) Ann. 159, 362 [1871].
3) Compt. reud. 138, 425 (1904).
4) Ebenda 138, 372 (1904).
5) Ber. 24, 3002.

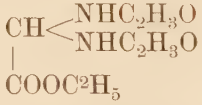


Bei der relativen Beständigkeit all dieser Verbindungen mussten auch Versuche zur Synthese der Diaminoessigsäure Aussicht auf Erfolg bieten. Trotzdem ist dieselbe, wie oben bereits erwähnt, bis jetzt nicht gelungen.

E. Klebs[1]) beschäftigte sich zuerst mit diesem Problem. Bei Versuchen mit Ammoniak und Dihalogenessigsäuren bezw. -Estern erhielt er keine analysierbaren Substanzen. Ebensowenig gelang ihm die Reduktion von Formazylcarbonester, die folgendermassen verlaufen sollte:



Als dritten Weg versuchte Klebs durch Einwirkung von Quecksilberacetamid auf Dijodessigester (analog der Acetursäure) einen Körper von den Formel:



zu gewinnen. Auch dieser Versuch misslang.

Nach Klebs machte dann R. Willstätter bereits vor mehreren Jahren Versuche, die denselben Zweck verfolgten, und die zum Teil in Gemeinschaft mit R. Lessing[2]) ausgeführt wurden.

Allein weder die Einwirkung von Natrium- oder Kaliumamid auf Dichlor- bezw. Dibromessigester, noch die von verflüssigtem Ammoniak oder Dimethylamin im Einschlussrohr auf freie Dichlor- bezw. Dibromessigsäure führte zum Ziel. Auch Spaltungsversuche mit Allantoïn blieben erfolglos.

Mit Bezug darauf, dass die von Drechsel erhaltene als Diaminoessigsäure angesprochene Verbindung gegen Silberoxyd, gegen Natronlauge und zumal gegen Salzsäure (bei 140°) beständig sein sollte, sprach nun Willstätter die Vermutung aus, dass der von Drechsel er-

1) Z. ph. Ch. 19, 302.

2) Vgl. R. Lessing, Dissert. München 1902.

haltene Körper keine Diaminoessigsäure gewesen sei, dass man in dieser vielmehr einen Körper von weit geringerer Beständigkeit zu erwarten habe, indem die Amingruppen, nur locker gebunden, leicht Abspaltung erleiden würden.

Unter diesen Voraussetzungen nahm nun Willstätter zur weiteren Aufklärung dieses Gebietes die Untersuchung von alkylirten Diaminoessigsäure- und Diaminomalonsäureestern in Angriff. Es gelang ihm durch Einwirkung von Dimethylamin auf Dijodessigsäuremethylester den Tetramethyldiaminoessigsäuremethylester[1]) zu erhalten, dessen Darstellungsweise ich weiter ausgearbeitet und dessen Verhalten, besonders beim Verseifen, ich genauer untersucht habe. Neben dieser Verbindung wurde von Willstätter auch der entsprechende Tetramethyldiaminomalonester, sodann besonders noch das Dimethylamid der Oxydimethylaminoessigsäure dargestellt und genauer beschrieben.

An diese Bestrebungen schliesst sich die vorliegende Arbeit an, indem sie durch Untersuchung neuer Bisubstitutionsprodukte der Essigsäure und Malonsäure den Weg zur Synthese der Diaminoessigsäure weiterhin vorbereiten soll.

1) Ber. 35. 1378. [1902].

B. Derivate der Essigsäure.

I. Einwirkung von Ammoniak bezw. Aminen auf halogensubstituierte Essigsäurederivate.

Der Verlauf der Reaktionen zwischen halogensubstituierten Säurederivaten und Ammoniakbasen ist sowohl von der Art der Base wie von der des Halogens abhängig und je nach der Wahl dieser Componenten kann er ein total verschiedener sein. Einerseits reagiert Jod leichter wie Brom und Chlor, und Brom leichter wie Chlor mit den Basen. Andererseits wirkt Ammoniak auf das Halogen viel träger ein als seine Alkylderivate.

So zeigte schon R. Willstätter[1]), dass bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Dijodessigester der Tetramethyldiaminoessigester entsteht, während beim Dibromester zunächst die Estergruppe unter Bildung des Dibromessigsäuredimethylamids reagiert. Andererseits bildet das träger wirkende Ammoniak auch mit dem Dijodester nur Amid.

Auch die in Nachbarstellung zum Halogen befindlichen Gruppen beeinflussen die Reaktion wesentlich. In Dihalogenmalonestern ist das Halogen lockerer gebunden als in den entsprechenden Essigestern und reagiert mit den Ammoniakbasen leichter. Infolge dessen bildet der Dibromalonester mit Dimethylamin leicht den Tetramethyldiaminomalonester[2]), während beim Dibromessigester, wie schon erwähnt, zunächst nur die Estergruppe unter Amidbildung reagiert.

Dass endlich auch noch die spezielleren Bedingungen, unter denen jeder einzelne Versuch ausgeführt wird, den Verlauf der Reaktion

1) Ber. 35. 1378.
2) R. Willstätter, ebenda S. 1385.

zwischen Halogen und Base wesentlich beeinflussen können, liegt auf der Hand. Wie die diesbezüglichen Beobachtungen zeigten, spielt hier besonders die Art des angewandten Lösungsmittels eine wichtige Rolle. Der Tetramethyldiaminoessigester entsteht nur, wenn man das Dimethylamin in indifferenten Lösungsmitteln (Aether, Benzol) auf den Dijodessigester einwirken lässt, nicht aber in wässeriger Lösung. Durch wässeriges Dimethylamin wird er vielmehr leicht zersetzt. (In ähnlicher Weise gelang Willstätter[1]) die Bildung von Dimethylaminocyklohepten aus dem Dibromid des Cykloheptadiëns nur bei Anwendung von Dimethylamin in indifferenten Lösungsmitteln).

Dass der Reaktionsverlauf zwischen halogensubstituierten Säuren und Basen auch davon abhängen kann, ob man die Base im Überschuss oder nur in der berechneten Menge anwendet, zeigte schon Kraut[2]), der konstatierte, dass bei Einwirkung von zwei bis drei Molekülen Ammoniak auf ein Molekül Aethylenchlorid hauptsächlich sekundäre und tertiäre Basen gebildet werden, und nur zu etwa 5% Aethylendiamin, dass aber ca. 95% der letzten Base entstehen, wenn man 18 Moleküle Ammoniak auf ein Molekül Aethylenchlorid einwirken lässt. Ganz Ähnliches zeigte derselbe Autor[3]) bei der Bildung von Glykokoll aus Monochloressigsäure und Ammoniak.

Das Verhalten der im folgenden beschriebenen Körper entspricht ganz diesen Gesetzmässigkeiten.

Im Tetramethyldiaminoessigsäuremethyester

$$\begin{array}{l} CH<\begin{matrix}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}\\ |\\ C=O\\ \quad -OCH_3 \end{array}$$

dessen Darstellungsweise aus Dijodessigester und Dimethylamin ich im experimentellen Teile dieses Abschnitts beschrieben habe, sind die Alkylamingruppen nur sehr lose an Kohlenstoff gebunden. Durch Säuren und durch Alkalien, auch schon durch Wasser, wenn dieses längere Zeit oder bei erhöhter Temperatur einwirkt, wird er leicht unter Abspaltung von Dimethylamin zersetzt.

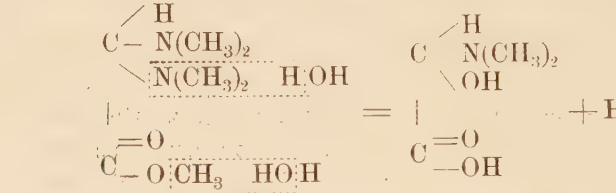
Eingehender untersucht habe ich die Verseifung des Esters mit Wasser. Dabei erhielt ich einen weissen neutralreagierenden Körper von der Zusammensetzung $C_4\ H_9\ O_3\ N$. Die beim Verseifungsprozess leicht nachweisbare Abspaltung von Alkohol und Dimethylamin im

1) Ann. 317, 208.
2) Ann. 212, 251.
3) Ann. 266, 292.

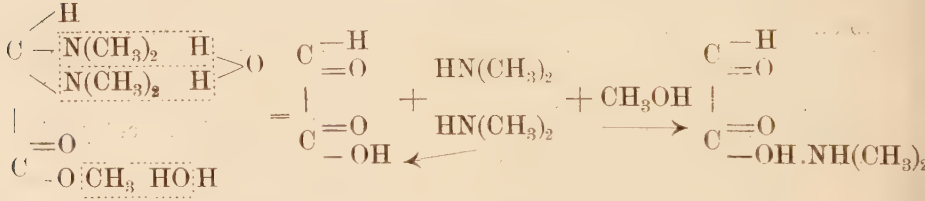
Verein mit der durch die Analyse gegebenen empirischen Formel des Verseifungsproduktes zeigt an, dass bei der Verseifung des Esters unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser ein Molekül Alkohol und ein Molekül Dimethylamin abgespalten wird, dass der Verseifungsprozess also im Sinne folgender Gleichung verläuft:

$$HCN_2(CH_3)_4 . CO_2CH_3 + 2H_2O = C_2H_9O_3N + CH_3OH + NH(CH_3)_2.$$

Diese Reaktion kann nun aber in zweierlei Weise vor sich gehen und je nach ihrem Verlaufe zwei verschiedene, aber isomere Reaktionsprodukte liefern, nämlich eine Oxydimethylaminoessigsäure:



oder das Dimethylaminsalz der Glyoxylsäure:



In beiden Fällen entspricht das Endresultat der Reaktion auch der obigen empirischen Gleichung; die neben Alkohol und freiem Amin entstehenden Produkte sind isomer. Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass beide Verbindungen durch Umlagerung in einander übergehen können und in dem erhaltenen Körper vielleicht ein sekundäres Produkt vorliegt.

Auf den ersten Blick hat es den Anschein, als müsse es leicht zu entscheiden sein, ob in dem Verseifungsprodukte eine Oxyaminosäure oder ein glyoxylsaures Salz vorliege. Dem stehen aber hier besondere Schwierigkeiten entgegen. Einerseits kann eine Aminosäure ganz die Eigenschaften eines Salzes zeigen, indem sich ihre basische Amingruppe und ihr saures Carboxyl gegenseitig neutralisieren, wovon weiter unten noch spezieller die Rede ist. Andererseits aber besteht die Oxydimethylaminoessigsäure ja aus Glyoxylsäure + Dimethylamin, kann also leicht auch Reaktionen der Glyoxylsäure geben.

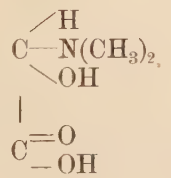
Zur Entscheidung der Frage nach der Constitution des Verseifungsproduktes stellte ich eine Lösung von glyoxylsaurem Dimethylamin

her (durch Neutralisieren von wässeriger Glyoxylsäure mit der Base), um dieses Salz mit dem Verseifungsprodukte zu vergleichen. Die Lösung des letzteren zeigte nun ein wesentlich anderes Verhalten, wie die des glyoxylsauren Dimethylamins.

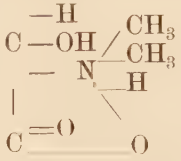
1) Das Verseifungsprodukt wird selbst beim Kochen mit Wasser nicht leicht zersetzt und bleibt beim Eindunsten der wässerigen Lösung als rein weisse Krystallmasse zurück. Das glyoxylsaure Dimethylamin zersetzt sich leicht in wässeriger Lösung; beim Eindunsten erhält man keinen beständigen, schön krystallinischen Rückstand.
2) Die Lösung des Verseifungsproduktes zeigt gegen Silbernitrat ein beträchtlich stärkeres Reduktionsvermögen wie die des glyoxylsauren Dimethylamins.
3) Die mässig verdünnte Lösung des Verseifungsproduktes giebt mit Calciumacetat keine Fällung. Die glyoxylsaure Dimethylaminlösung scheidet mit demselben sofort das glyoxylsaure Calcium als flockigen Niederschlag aus.
4) Das Verseifungsprodukt reagiert (auch in ziemlich concentrierter Lösung) nicht mit Phenylhydrazin, während das glyoxylsaure Dimethylamin auch in sehr verdünnter Lösung noch deutliche Fällung des Phenylhydrazons giebt.
5) Beim Behandeln mit Kupferoxydhydrat (nach der Methode von Heintz) bildet das Verseifungsprodukt ein schön krystallisiertes dunkelblaues Kupfersalz. Aus der Lösung des glyoxylsauren Dimethylamins konnte ein ähnliches Salz nicht erhalten werden.

   Dieses Kupfersalz, dem die Formel $(C_4\,H_8\,O_3\,N)_2\,Cu. + 4\,H_2\,O$ zukommt, ist sehr charakteristisch und erinnert an die Kupferverbindungen anderer Aminosäuren, wie die des Glykokolls $(C_2\,H_4\,N\,O_2)\,Cu.\,H_2\,O$ und der Diamidopropionsäure $(C_3\,H_7\,O_2\,N_2)\,Cu.\,4\,H_2\,O$.

Die genannten wesentlichen Unterscheidungsmerkmale lassen also das Verseifungsprodukt des Tetramethyldiaminoessigesters als Oxydimethylaminoessigsäure

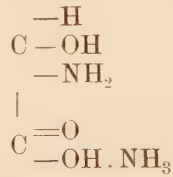


erscheinen. Dass diese mit dem gleichzeitig freiwerdenden Dimethylamin[1]) ein Salz bilden müsse, ist nicht anzunehmen. Bekanntlich existieren auch von der Aminoessigsäure keine Ammon- oder Aminsalze, was vielleicht hier wie dort mit einer inneren Absättigung, der Bildung cyklischer Ammoniumsalze zusammenhängt, in welchem Falle wir der Oxydimethylaminoessigsäure die Formel:

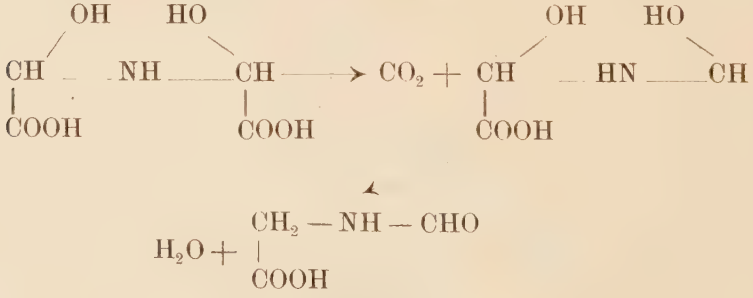


zuzuschreiben hätten.

Zwar soll nach C. Böttinger[2]) das Ammonsalz der (nicht alkylierten) Oxyaminoessigsäure:



bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Glyoxylsäure als weisser pulverförmiger Körper entstehen, dessen wässerige Lösung mit Kalksalzen oxyaminoessigsaures Calcium ausscheide. Nach den Angaben von E. Erlenmeyer jr. und J. Kunlin[3]) hat aber Böttinger die wahre Natur der Reaktionsprodukte nicht erkannt. Letztgenannte Autoren stellten fest, dass Glyoxylsäure mit Ammoniak genau ebenso reagiere wie α-Ketonsäuren[4]), nämlich unter Bildung von Formylglykokoll, und zwar nach dem Schema:



Formylglykokoll.

1) Die Verseifung wurde zum Überflusse statt mit reinem Wasser auch mit einer wässerigen Dimethylaminlösung ausgeführt. Das resultierende Produkt stimmte mit dem durch Wasser erhaltenen in Schmelzpunkt und Reaktionen

Es mag nun noch die Möglichkeit erörtert werden, dass in der Oxydimethylaminoessigsäure ein sekundäres Produkt vorliegen kann, entstanden durch Umlagerung aus dem isomeren glyoxylsauren Dimethylamin.

Eine ähnliche Umlagerung konnte ich nämlich beim mesoxalsauren Dimethylamin beobachten.

R. Willstätter[1]) hatte bei der Verseifung des Tetramethyldiaminomalonsäuredimethylesters neben mesoxalsaurem Dimehtylamin (unterhalb 60° schmelzend) noch einen anderen bei 133° schmelzenden Körper erhalten, der die gleiche Zusammensetzung wie das mesoxalsaure Dimethylamin zeigte, die charakteristischen Reaktionen der Mesoxalsäure (Fällungen mit Baryum-, Calcium- und Bleisalzen) aber nicht gab. Als ich das von Willstätter bei der Verseifung erhaltene (gegen 60° schmelzende) mesoxalsaure Dimethylamin, nachdem dasselbe ca fünfzehn Wochen im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt worden war, untersuchte, zeigte es ebenfalls den Schmelzpunkt 133° und gab keine Fällungen mehr mit Barium- ,Calcium- und Bleisalzen. Es war daher wahrscheinlich, dass auch das anfänglich erhaltene bei 133° schmelzende Produkt durch Umlagerung aus mesoxalsaurem Dimethylamin entstanden war.

Es gelang mir auch, diese Umlagerung an reinem, frischbereitetem mesoxalsaurem Dimethylamin festzustellen. Dasselbe konnte zwar bis jetzt noch nicht direkt quantiativ in den anderen Körper übergeführt werden. Doch war es auf die im experimentellen Teile kurz beschriebenen Weise möglich, den hochschmelzenden Körper in beträchtlicher Menge aus dem mesoxalsauren Salze zu erhalten. In der Zusammensetzung besteht zwischen den beiden Verbindungen kein Unterschied. Das Umlagerungsprodukt unterscheidet sich von dem Mesoxalate nur dadurch, dass es den viel höheren Schmelzpunkt hat und mit Baryum- ,Calcium- und Bleisalzen keine Fällungen giebt. Es dürfte ihm eine der beiden Formeln

völlig überein. Die Analyse ergab die gleiche empirische Zusammensetzung (Vgl. Analyse III i. exp. Tl.)

2) Ann. 198, 217.

3) Ber. 35, 2439.

4) Erlenmeyer u. Kunlin, Ann. 307, 147 [1899] u. de Jong, Dissert. Utrecht 1900.

1) Ber. 35, 1387.

$$\begin{array}{l} C{=}O \\ -OH \\ | \\ C{<}\begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix} \cdot H_2O \\ | \\ C{=}O \\ -OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C{=}O \\ -OH.NH(CH_3)_2 \\ | \\ C{-}OH \\ -N(CH_3)_2 \\ | \\ C{=}O \\ -OH \end{array}$$

zukommen. Dafür, dass in dem Körper ein Aminosäurederivat vorliegt, spricht auch der Umstand, dass mit Kupferoxydhydrat Bildung eines dunkelblauen Kupfersalzes eintritt, ähnlich wie beim Verseifungsprodukte des Tetramethyldiaminoessigesters.

Dem mit den Halogenatomen des Dijodessigesters leicht reagierenden Dimethylamin steht nun das Ammoniak als viel trägeres Reagens gegenüber.

Schon Perkin und Duppa[1]) und nach ihnen Curtius[2]) hatten durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Dijodessigester lediglich das Dijodacetamid erhalten, das Curtius genauer beschrieb. Aber auch unter den Bedingungen, unter welchen Dimethylamin den Tetramethyldiaminoester bildet, nämlich unter völligem Ausschluss von Feuchtigkeit, erhielt ich ebenfalls nur Dijodacetamid in quantitativer Ausbeute.

Ganz analog verhält sich der Chlorjodessigester, den ich durch Einwirkung von Monochlorjod auf Diazoessigester, allerdings nur in sehr unreinem Zustande gewann. Er lieferte mit Ammoniak lediglich Chlorjodacetamid.

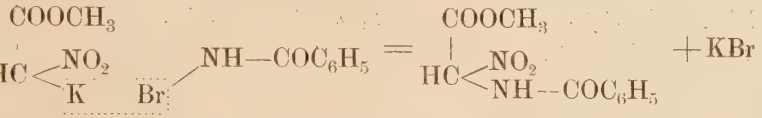
Das gleiche Resultat hatten die Versuche, die ich mit dem nach H. Wieland[3]) aus dem Kaliumsalze des Nitroessigesters gewonnenen Bromnitroessigester anstellte. Auch in ihm ist das Halogen ganz indifferent gegen Ammoniak, wodurch dieser Ester in bemerkenswerten Gegensatz tritt zu den Bromnitromalonestern mit ihrem leicht beweglichen Bromatom, was bei diesen (im zweiten Abschnitte) näher erörtert werden soll. Es fand selbst bei monatelangem Aufbewahren des Bromnitroessigesters bezw. seines Ammonsalzes in ammoniakalischer Lösung nur Amidbildung statt. Da die Anwesenheit der Nitrogruppe dem Bromnitroacetamid starksaure Natur verleiht, erhält man zunächst aus der ammoniakalischen Lösung ein Ammonsalz, welches mit ver-

1) Ann. 117, 356.
2) J. pr. Ch. 38, 434.
3) Ann. 328, 249.

dünnter Schwefelsäure zersetzt leicht das schön krystallisierende Bromnitroacetamid liefert.

Ein Versuch, der die Darstellung eines (benzoylierten) Amidonitroesters bezweckte, war leider nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet. Durch Einwirkung von Brombenzamid auf das Kaliumsalz des Nitroessigsäuremethylesters sollte nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} COOCH_3 \\ HC\begin{cases} NO_2 \\ K \end{cases} \quad Br \begin{cases} NH-COC_6H_5 \end{cases} \end{array} = \begin{array}{l} COOCH_3 \\ | \\ HC\begin{cases} NO_2 \\ NH-COC_6H_5 \end{cases} \end{array} + KBr$$

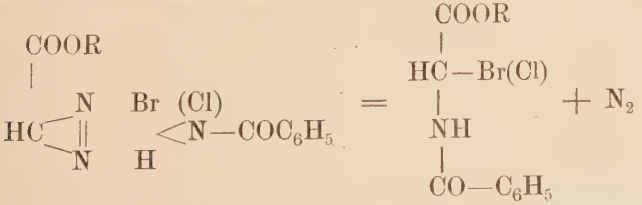


der Benzoylamidonitroessigsäuremethylester entstehen. Die beiden Komponenten reagieren zwar äusserst lebhaft miteinander, wobei auch Bromkalium gebildet wird. Allein neben diesem entsteht ein in feinen weissen Nädelchen krystallisierender Körper der einen ganz anderen Verlauf der Reaktion anzeigte. Ich fand, dass derselbe Körper auch bei Einwirkung anderer Alkalisalze auf Brombenzamid entsteht und am bequemsten aus letzterem mittelst alkoholischen Kalis erhalten wird.

Es war trotz häufigsten Umkrystallisierens aus verschiedenen Lösungsmitteln bis jetzt nicht möglich, den Körper völlig halogenfrei zu erhalten. Auch das reinste Präparat enthielt noch 1 % Brom, das wohl direkt an den Benzolkern gebunden sein dürfte. Die Constitution des Produktes konnte daher auf Grund des Analysenmaterials noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Es wurde wohl zunächst das Brom des Brombenzamids durch Hydroxyl ersetzt, sodass als Zwischenprodukt Benzoylhydroxylamin entstand. Die mit der empirischen Formel $C_7H_6O_2N$. $(= C_6H_5 - CON\begin{cases} H \\ O - \end{cases})$ annähernd übereinstimmenden Analysen lassen vermuten, dass sich zwei Moleküle des Benzoylhydroxylamins (unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff) vereinigt haben.

In ähnlicher Weise wurde versucht, durch Einwirkung von Brom- bezw. Chorbenzamid auf Diazoessigester nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOR \\ | \\ HC\begin{cases} N \\ \| \\ N \end{cases} \quad \begin{array}{l} Br\ (Cl) \\ \quad \begin{cases} N-COC_6H_5 \\ H \end{cases} \end{array} \end{array} = \begin{array}{l} COOR \\ | \\ HC-Br(Cl) \\ | \\ NH \\ | \\ CO-C_6H_5 \end{array} + N_2$$

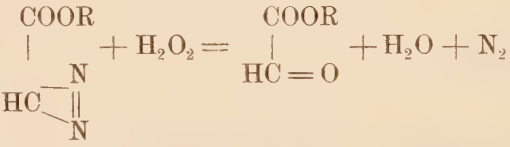


zu einer Brom- resp. Chlorhippursäure zu gelangen. Dies Ziel wurde

jedoch nicht erreicht. Das Brombenzamid reagierte zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter ätherischer Lösung mit dem Ester, das Chlorbenzamid beim Erhitzen der Komponenten in unverdünntem Zustande; in beiden Fällen wurden aber als Reaktionsprodukte nur Benzamid und Halogenessigester isoliert.

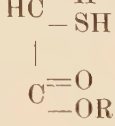
Im Anschluss an diesen Versuch mögen zwei andere Reaktionen des Diazoessigesters erörtert werden, zu deren Untersuchung sich mir im Verlauf dieser Arbeit Gelegenheit bot. In der Absicht für die Glyoxylsäure und die Thioglyoxylsäure, die mir als Ausgangsmaterial für neue bisubstituierte Essigsäuren besonders geeignet erschienen, eine bequemere Darstellungsmethode ausfindig zu machen, untersuchte ich die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und von Ammoniumsulfhydrat auf Diazoessigester.

Mit Wasserstoffsuperoxyd hoffte ich diesen glatt zu Glyoxylsäure oxydieren zu können, indem ich einen Verlauf der Reaktion nach folgender Gleichung erwartete:



Wie ich mittels Phenylhydrazin leicht nachweisen konnte, tritt diese Reaktion auch tatsächlich ein, wenn man den Diazoester mit wässeriger Wasserstoffsuperoxydlösung (am besten im Überschuss angewandt) behandelt, allein doch nur in untergeordnetem Masse. Im besten Falle betrug die Ausbeute an Glyoxylsäureester (bezw. Hydrazon) nur 13 % der Theorie. Die Hauptreaktion besteht in der Anlagerung eines Moleküls Wasser an Stelle der beiden Stickstoffatome, sodass man als Hauptreaktionsprodukt den betreffenden Glycolsäureester erhält.

Ganz ähnlich verläuft die Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf den Diazoester. Wie dort ein Molekül Wasser, so tritt hier ein Molekül Schwefelwasserstoff an Stelle der beiden Stickstoffatome, und es bildet sich der bereits bekannte, von Claesson[1]) sowie von J. Wislicenus[2]) beschriebene Thioglycolsäureäthylester



1) Ann. 187, 116.
2) Ann. 146, 145.

Derselbe wurde durch sein charakteristisches Verhalten gegen Sublimatlösung, sowie durch die Analyse identifiziert.

Aber auch hier ist dies nicht das einzige Reaktionsprodukt. Daneben enthält man noch ein gelbes, hochsiedendes Oel, das aber, auch nach wiederholtem Destilieren, immer noch Schwefel aufgelöst enthält, sodass die Analyse einen zu hohen Wert für Schwefel liefern musste. Der immerhin angenäherte Wert der Schwefelbestimmung sowie der Siedepunkt lassen in dem Körper den ebenfalls bekannten, von Claesson[1]) beschriebenen Dithioglycolsäureester

$$\begin{array}{l} S-CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ S-CH_2-COOC_2H_5 \end{array}$$

vermuten.

1) Ber. XIV, 411.

Experimentelles.

Tetramethyldiaminoessigsäuremethylester.

$CH[N(CH_3)_2]_2 . COOCH_3$.

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung ätherischer Dimethylaminlösung auf Dijodessigsäuremethylester gewonnen. Letzteren erhält man leicht aus Diazoessigester und ätherischer Jodlösung oder aber, nach der von W. H. Perkin und B. F. Duppa[1]) für die Athylverbindung gegebenen Vorschrift, aus dem Dibromester durch Behandeln desselben mit Jodkalium in alkoholischer Lösung. Die letzte Methode dürfte bei der immerhin sehr zeitraubenden Darstellung des Diazoesters die bequemere sein. Doch liefert erstere ein bedeutend reineres Produkt. Bei der Darstellung des Diazoessigesters hielt ich mich genau an der Vorschrift von Th. Curtius[2]). Zur Gewinnung des Dijodesters setzt man zweckmässig den mit trockenem Äther verdünnten Diazoester zu ätherischer Jodlösung hinzu, bis die Farbe des Jods völlig verschwunden ist. Die andere Methode zur Gewinnung des Dijodesters habe ich durch einige Abänderungen der Vorschriften verbessert. Schon bei der Darstellung des als Ausgangsmaterial für den Dibromessigester dienenden Bromalcyanhydrates erwies sich eine Abweichung von der Vorschrift von A. Pinner[3]) als zweckmässig. Man isoliert das Cyanhydrat nicht durch Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade, da dies mit merklichem Verlust verknüpft ist, sondern nimmt es mit Äther auf und dunstet nach vorherigem Trocknen

1) Ann. 117, 351.
2) J. pr. Ch. 38, 401.
3) Ann. 179, 73.

mit geglühtem Natriumsulfat den Äther im Vacuum in einer Krystallschale ab. Dabei bleibt das Cyanhydrat als weisse Krystallmasse in einer Ausbeute von ca. 90% der Theorie zurück.

Den Dibromessigsäuremethylester gewinnt man, ebenso wie E. Klebs[1]) den Äthylester, am besten nach der von O. Wallach[2]) für den Dichloressigester ermittelten Methode, aus Bromalcyanhydrat und Natriumacetat in methylalkoholischer Lösung. Doch empfiehlt es sich, den Dibromester nicht mit Wasserdampf überzutreiben, sondern ihn aus der alkoholischen Lösung mit Wasser auszufüllen, mit Äther aufzunehmen und der ätherischen Lösung den gleichzeitig gelösten Alkohol durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser zu entziehen.

Auch den Dijodester isoliert man am besten auf diese Weise. Ich erhielt ihn in einer Ausbeute von 75—80% der Theorie als gelbbraun gefärbtes, stechend riechendes Oel, das sich nicht durch Vacuumdestillation reinigen liess und deshalb in ungereinigtem Zustande zur Darstellung des Tetramethyldiaminoessigesters diente.

Darstellung des Tetramethyldiaminoessigsäuremethylesters.

Man bereitet sich zunächst eine trockene ätherische Dimethylaminlösung, indem man das (am besten durch zwei mit Natronkalk beschickte Trockentürme) sorgfältig getrocknete Dimethylamin in Äther leitet, der gut gekühlt und durch ein mit Natronkalk beschicktes Röhrchen gegen Luftfeuchtigkeit geschützt ist. Das Gas wird zweckmässig aus wässeriger Dimethylaminlösung entwickelt, die man allmählig zu möglichst konzentrierter Kali- oder Natronlauge (ev. unter Erwärmen) hinzufliessen lässt. Durch Wägung bestimmt man annähernd die Menge des vom Äther aufgenommenen Dimethylamins. Die Lösung soll etwa 20 –25prozentig sein.

Zur Darstellung des Tetramethyldiaminoesters verfährt man am besten folgendermassen. 15 gr Dijodessigester werden in einem Rundkolben oder besser in einer dickwandigen Stöpselflasche mit stark abgekühlter ätherischer Dimethylaminlötung ($4^1/_2$ bis 5 Moleküle Base auf 1 Molekül Ester enthaltend) übergossen. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Flüssigkeit beträchtlich, und es scheidet sich jodwasserstoffsaures Dimethylamin als schweres, meist gelb gefärbtes Öl ab, das alsbald zum grössten Teil krystallinisch erstarrt. Nachdem sich die

1) Z. ph. Ch. 19, 303 [1894].
2) Ber. 10, 2122 [1877].

Flüssigkeit nach etwa $1^1/_2$ stündigem Stehen in dem gut verschlossenen Gefässe wieder abgekühlt, und man das ausgeschiedene Jodhydrat durch starkes Abkühlen fast völlig zum Erstarren gebracht hat, wird die Ätherlösung von demselben abfiltriert und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Der Äther wird sodann (wegen der Flüchtigkeit des Esters immerhin mit Vorsicht) unter vermindertem Druck abgedunstet und der Rückstand im Vacuum destilliert. Unter 16 mm Druck geht der Tetramethyldiaminoester bei 61—62° über (unter 12,5 mm bei 57—58°, unter 31 mm bei 75° (uncorr).) Nicht immer wird schon bei der ersten Destillation ein sehr konstanter Siedepunkt erzielt. Man unterwirft dann die Destillate einer zweiten Fraktionierung.

Analysen: 0,1789 g Subst. gaben 0,3450 g CO_2 und 0,1629 g H_2O
0,1729 „ „ „ 27,2 ccm N (11,5°, 718 mm).
Für $C_7H_{16}O_2N_2$ Ber. C=52,42%, H=10,08%, N=17,52%
Gef. C=52,49 „, H=10,19 „, N=17,67 „

Der so erhaltene Tetramethyldiaminoessigsäuremethylester bildet ein wasserhelles leicht bewegliches Öl. Er riecht stechend, zugleich amin- und formaldehydähnlich. Mit organischen Lösungsmitteln ist er mischbar, in Wasser leicht löslich und kurze Zeit darin beständig. Doch wird er bei längerem Stehen der wässerigen Lösung in der Kälte, oder schneller beim Erwärmen derselben völlig zersetzt (s. u. die Verseifung des Esters). Alkalilaugen machen schon in der Kälte Amin frei. Auch durch Säuren, selbst Essigsäure, wird er unter Abspaltung von Dimethylamin zersetzt. Mit konzentrierter Platinchlorwasserstoffsäure scheidet die alkoholische Lösung des Esters das Platindoppelsalz des Dimethylamins als orangegelben Niederschlag aus. Silbernitratlösung wird schon in der Kälte sofort unter starker Spiegelbildung reduziert. Durch Zusatz von Jodmethyl zu der ätherischen Lösung des Esters wird nach kurzer Zeit ein weisser krystallinischer Niederschlag gefällt, dem nach längerem Stehen gelbe bis braune, mehr oder weniger unreine Ausscheidungen nachfolgen. Aus dem Gemenge konnte Tetramethylammoniumjodid isoliert werden, das aus heisser konzentrierter Natronlauge in den für den Körper charakteristischen sichelförmigen Nädelchen auskrystallisierte. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin, am besten in verdünnter essigsaurer Lösung, auf den Ester erhält man einen hellgelben krystallinischen Niederschlag. Derselbe besteht aus dem noch nicht beschriebenen Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters. Es ist in Wasser kaum löslich, lässt sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und bildet dann gelbe glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkte 136—137°.

Analyse des Hydrazons:

0,1101 g Subst. gaben 16,0 ccm N (16^0 u. 713 mm).

Für $C_9H_{10}O_2N_2$ Ber. 15,73 % N

Gef. 15,87 „ „.

Verseifung des Esters: Bildung der Oxydimethylaminoessigsäure:

$HCOH[N(CH_3)_2] — COOH.$

Löst man den Tetramethyldiaminoessigester in dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser und erwärmt diese Lösung zwei bis drei Stunden auf ungefähr 60^0 oder erhitzt man sie einige Minuten zum Sieden, so erhält man ein sehr unreines, mehr oder weniger gelb gefärbtes Verseifungsprodukt, wenn man die wässerige Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eindunstet.

Um ein reines Produkt zu gewinnen, verfährt man am besten in der Weise, dass man den Ester mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser vierzehn Tage bis drei Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Dunstet man dann die wässerige Lösung im Vacuum über Schwefelsäure ein, so bleibt das Verseifungsprodukt, die Oxydimethylaminoessigsäure, als rein weisse Krystallmasse zurück, die zur völligen Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wird.

Analysen: I. 0,0857 g Subst. gaben 9,2 ccm N (15^0, 716 mm)

II. 0,1209 g „ „ 0,1797 g CO_2 u. 0,0862 g H_2O

III. 0,2568 g „ „ 0,3777 g „ u. 0,1760 g „

Für $C_4H_9O_3N$ Ber. C=40,33 %, H=7,56 %, N=11,77 %

Gef. I. , , N=11,83 „

II. C=40,60 „ , H=7,92 „ ;

III. C=40,11 „ , H=7,61 „ ;

Das Produkt, welches zur Stickstoffbestimmung (Analyse I) diente, war durch kurzes Kochen der wässerigen Lösung des Esters erhalten worden. Analyse II war mit einem durch längeres Stehen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Produkte ausgeführt worden. Der zur Analyse III dienende Körper war aus Gründen, die im theoretischen Teile erörtert wurden, durch Verseifen des Esters mittels wässeriger Dimethylaminlösung erhalten worden. In allen Fällen entstand also das gleiche Verseifungsprodukt.

Die Oxydimethylaminoessigsäure krystallisiert aus Alkohol in Tafeln oder prismatischen, zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 135^0. Sie ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich, sehr leicht beim Erwärmen, in Alkohol in der Kälte nicht leicht, wohl in

der Wärme, in Aether so gut wie unlöslich. Beim Erhitzen im Reagensglase zersetzt sich der Körper lebhaft unter Entwicklung basischer, stechend riechender Dämpfe. Die wässerige Lösung reagiert neutral, auch nach dem Kochen. Sie reduziert Silbernitratlösung schon in der Kälte fast momentan unter Spiegelbildung und entwickelt beim Erwärmen mit Alkalilaugen Amin. Eine mit Natriumacetat versetzte wässerige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin ruft in der Lösung der Säure auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag hervor. Ebenso gibt die mässig verdünnte Lösung mit Calciumacetat keinen Niederschlag. Aus sehr konzentrierter Lösung bezw. beim Versetzen mit Alkohol erhält man gallertartige Ausscheidungen, die nicht in analysierbaren Zustand gebracht werden konnten und sich immer als stickstoffhaltig erwiesen (0,0791 g Subst. gaben 1,9 ccm N (15°, 717 mm) = 2,65% N). Mit Baryum- und mit Bleiacetat entstehen flockige Niederschläge, die in Überschuss des Fällungsmittels, ebenso in Essigsäure, leicht löslich sind. Kupferacetat gibt in der Kälte keine Ausscheidung; die Farbe der blauen Lösung schlägt schnell in Grün um, und beim Erwärmen wird die Flüssigkeit von flockiger Ausscheidung getrübt, die beim Erkalten wieder in Lösung geht. Die Darstellung des oxydimethylaminoessigsauren Kupfers soll im folgenden Kapitel eingehender beschrieben werden.

Oxydimethylaminoessigsaures Kupfer.

$$(C_4H_8O_3N)_2Cu + 4\,H_2O.$$

Mehrere Versuche, die, nach der von Heintz[1]) gegebenen Vorschrift zur Darstellung der Kupfersalze von Aminosäuren, unter Erwärmen ausgeführt worden waren, lieferten nur syrupöse blaue Massen, die nicht zum Krystallisieren zu bringen waren. Es gelang mir dann aber durch vorsichtiges Arbeiten ohne Erwärmen, ein schön krystallisiertes dunkelblaues Kupfersalz zu erhalten.

Die berechnete Menge reinen Barythydrates wird in Wasser gelöst und mit Kupfersulfatlösung versetzt, bis eben die alkalische Reaktion verschwunden ist. Dann fügt man die nicht zu verdünnte Lösung der Aminosäure hinzu, wobei die Flüssigkeit eine schöne tief dunkelblaue Farbe annimmt. Man lässt nun mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der unter der blauen Lösung befindliche Niederschlag muss grau gefärbt sein, wenn genug Kupferoxyd vor-

1) Ann. 198, 49.

handen war. Es wird dann abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Die zurückbleibenden, tiefblauen Krystallmassen werden aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt.

Das oxydimethylaminoessigsaure Kupfer bildet nur sehr kleine Krystallindividuen, meist prismatische Nadeln und fächerartige oder sternförmige Krystallgebilde. Beim Erhitzen im Reagensglase schmilzt es unter Zersetzung und Entwicklung von Amindämpfen. Es ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich, sehr leicht in gelinder Wärme. Beim Kochen bleibt die Lösung zwar zunächst dunkelblau gefärbt; bald aber scheidet sich ein heller, sandig-pulveriger Niederschlag aus, während geringe Mengen von Amin entweichen. In Alkohol ist das Salz in der Kälte schwer löslich, besonders in absolutem Alkohol. Beim Erwärmen erhält man je nach den Bedingungen eine dunkelblaue oder grüne Lösung. Versetzt man die wässerige oder alkoholische Lösung mit verdünnter Essigsäure, so färbt sie sich grün und scheidet nach kurzem Stehen einen hellgrünen feinpulverigen Niederschlag (vielleicht von basischem Acetate) aus. Ein gleichaussehender Niederschlag entsteht momentan beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur Lösung des Kupfersalzes; dabei wird diese völlig entfärbt. Auch die durch verdünnte Essigsäure erhaltene grüne Lösung, die ihre Farbe nach Ausscheidung des Niederschlages beibehält, wird durch verdünnte Schwefelsäure entfärbt.

Nach der Trennung von der Mutterlauge enthält das Salz, wie die Analysen zeigen, vier Molecüle Krystallwasser, von denen es zwei Molecüle schon an der Luft allmählig vollständig verliert. Im Vacuum über Schwefelsäure nimmt das Gewicht des lufttrockenen Salzes dann nur noch unwesentlich ab, der äusserlich anhaftenden Feuchtigkeit entsprechend.

Analyse I. Die Substanz wurde gewogen, nachdem sie, von der Mutterlauge getrennt, einige Minuten auf Thon abgepresst war.

Angew. Salz = 0,2207 gr
Salz lufttrocken = 0,2012 „
Wasser = 0,0195 „

Für 2 Mol H_2O von $(C_4H_8O_3N)_2Cu+4H_2O$: Ber. 8,83 %
Gef. 8,83 „

Salz lufttrocken = 0,2012 gr
Im Vacuum über SO_4H_2 getrocknet = 0,2008 „ (Zur CuO. Best. s. u.)
Abnahme = 0,0004 „

Analyse II. Die Substanz war 10 Minuten nach der Trennung von der Mutterlauge gewogen worden.

Angew. Salz = 0,1855 gr.
Salz lufttrocken = 0,1695 „
Wasser = 0,0160 „

Für 2 Mol. H_2O von $(C_4H_8O_3N)_2Cu+4H_2O$: Ber. 8,83 %
Gef. 8,62 „

Salz lufttrocken = 0,1695
Im Vacuum über SO_4H_2 getrocknet = 0,1688 (Zur CuO-Best. s. u.)
Abnahme = 0,0007

Demgemäss entsprach die Kupferoxyd- und Stickstoffbestimmung des bis zur Gewichtsconstanz über Schwefelsäure getrockneten Salzes der Formel: $(C_4H_8O_3N)_2Cu+2H_2O$.

I. (Vgl. oben Analyse I) 0,2008 g Subst. gaben 0,0478 g CuO.
II. (Vgl. oben Analyse II) 0,1688 „ „ „ 0,0403 g CuO.
III. 0,2690 g Subst. gaben 0,0638 g CuO.
IV. 0,0984 „ „ „ 7,5 ccm. N (17°, 718,5 mm).

Für $(C_4H_8O_3N)_2Cu+2H_2O$: Ber. CuO = 23,72 %, N = 8,34 %
Gef. I. „ = 23,25 „ ———
II. „ = 23,93 „ ———
III. „ = 23,71 „ ———
IV. „ = — — N = 8,35 %.

Umlagerung des mesoxalsauren Dimethylamins.

Mesoxalsäure war nach der Vorschrift von Conrad und Reinbach[1]) aus Dibrommalonsäure erhalten worden. Aus ihr gewann ich durch Neutralisiren mit wässeriger Dimethylaminlösung unter Eiskühlung das mesoxalsaure Dimethylamin als rein weissen, zwischen 50 und 60° schmelzenden Körper. Behandelt man die Mesoxalsäure ohne Kühlung mit Dimethylamin, so erhält man ein weniger reines, gelblich gefärbtes und niedriger schmelzendes (zw. 40 u. 50°) Produkt, das sich aber durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether leicht reinigen lässt.

Analyse: 0,2195 g Subst. gaben 0,3247 g CO_2 und 0,1548 g H_2O
Für $C_7H_{16}O_5N_2$: Ber. C = 40,34 %, H = 7,76 %
Gef. C = 40,34 „, H = 7,83 „

Die wässerige Lösung des reinen mesoxalsauren Dimethylamins reagirt vollkommen neutral, auch nach dem Kochen. Alkalilauge

1) Ber. 35, 1819.

macht natürlich schon in der Kälte Amin frei. Mit Calcium-, Baryum- und Bleisalzen entstehen weisse flockige Niederschläge, die, frisch gefällt, sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder völlig klar auflösen. Nach kurzem Stehen aber setzen sie sich krystallinisch zusammen und sind dann im Ueberschuss des Fällungsmittels nur mehr schwierig löslich. Silbernitrat giebt ebenfalls einen weissen, in Ammoniak und in verdünnten Säuren leicht löslichen Niederschlag.

Zur Darstellung des Umlagerungsproduktes löst man das Dimethylaminsalz in warmem Alkohol auf, lässt längere Zeit stehen und versetzt dann mit Äther, bis ein weiterer Zusatz desselben keine Trübung mehr hervorruft. Man lässt dann klar absitzen, filtrirt von dem ausgeschiedenen unveränderten mesoxalsauren Dimethylamin ab und dunstet das Filtrat ein. Der zurückbleibende Körper wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt

Analyse: 0,1463 g Subst. gaben 0,2154 g CO_2 und 0,1022 g H_2O
Für $C_7H_{16}O_5N_2$ Ber. C=40,34 %, H=7,76 %
Gef. C=40,15 „ , H=7,76 „

Das isolirte Produkt schmilzt bei 132—133° und giebt mit Baryum-, Calcium- und Bleisalzen keine Niederschläge mehr. Hierdurch unterscheidet es sich von dem mesoxalsauren Dimethylamin, während die Zusammensetzung, wie die Analyse zeigt, dieselbe geblieben ist. Behandelt man das Umlagerungsprodukt nach der Heintz'schen Methode[1]) mit Kupferoxydhydrat, so erhält man ein tief dunkelblau gefärbtes Kupfersalz.

Versuch zur Darstellung der Tetramethyldiaminoessigsäure.

Es wurde, leider ohne Erfolg, versucht, die freie Tetramethyldiaminoessigsäure durch Einwirkung von Dimethylamin auf Dijodessigsäure zu gewinnen. Letztere war genau nach der Vorschrift von W. H. Perkin und B. F. Duppa[2]) durch Verseifen des Dijodesters mit Kalkmilch hergestellt worden.

Übergiesst man die Dijodessigsäure mit der berechneten Menge trockner ätherischer Dimethylaminlösung, so tritt sofort ölige Trübung ein. Das Öl setzt sich bald zu Boden und erstarrt nach längerem Stehen zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Weitere Veränderungen treten beim längeren Stehen nicht mehr ein. Der ausgeschie-

1) Ann. 198, 49.
2) Ann. 117, 351.

dene Körper ist das Dimethylaminsalz der Dijodessigsäure, welches beim Ansäuern seiner wässerigen Lösung wieder die freie Säure liefert.

Erst beim Erhitzen der Dijodessigsäure mit einem geringen Überschuss von Amin im Einschmelzrohr auf 140—150° (ca. vier Stunden) reagirte das Jod mit der Base; aus dem Reaktionsprodukte liess sich annähernd die berechnete Menge jodwasserstoffsauren Dimethylamins isoliren. Der andere Teil des Reaktionsproduktes bildete braune Massen, aus denen kein einheitlicher Körper mehr gewonnen werden konnte. Die wohl zunächst entstandene Tetramethyldiaminoessigsäure dürfte bei der genannten Temperatur bereits Zersetzung erlitten haben.

Einwirkung von Ammoniak auf Dijodessigsäureester.

In eine Lösung von 15 g Dijodessigsäuremethylester in trockenem Benzol wurde ein Strom trockenen Ammoniaks eingeleitet. Derselbe passirte zunächst eine Waschflasche mit concentrirter wässeriger, durch Kältemischung gekühlter Ammoniaklösung, dann zwei mit Natronkalk beschickte Trockentürme. Die dunkelgefärbte Lösung des Esters begann nach etwa $^3/_4$stündigem Einleiten sich zu entfärben. Nach $1^1/_2$ Stunde begann Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung von Krystallen. Nach drei Stunden war die Lösung völlig entfärbt. Nachdem sie über Nacht mit Ammoniak gesättigt gestanden hatte, zeigte sie sich noch stark jodhaltig. Infolgedessen wurde das Einleiten des Ammoniaks noch etwa $3^1/_2$ Stunden fortgesetzt, ohne dass dabei noch eine wahrnehmbare Veränderung stattfand. Die Lösung, die auch jetzt noch stark jodhaltig war, wurde von den Krystallen abgegossen und auf dem Wasserbade stark eingeengt. Beim Erkalten scheiden sich reichliche Mengen weisser Krystalle aus, die mit den zuerst (beim Einleiten des Ammoniaks) ausgeschiedenen identisch sind. Aus heissem Wasser umkrystallisirt bildet der Körper ein helles, schwach grünstichiges sandiges Pulver. Er schmilzt unter lebhafter Zersetzung und Entwicklung von Joddämpfen bei 201—202°, nachdem von etwa 170° an Dunkelfärbung und gegen 190° teilweises Sublimiren bemerkbar ist. Das Verhalten des Körpers stimmt völlig überein mit den Angaben, die Curtius[1]) vom Dijodacetamid macht.

Einwirkung von Ammoniak auf Chlorjodessigester.

Den Chlorjodessigsäureäthylester erhielt ich, allerdings nur in sehr unreinem Zustande, durch Einwirkung von Monochlorjod auf

1) J. pr. Ch. 38. 434.

Diazoessigester. Bei der Darstellung des letzteren aus Glykokollester verfuhr ich genau nach den Vorschriften von Hantzsch und Silberrad[1]) und Curtius[2]). Das Monochlorjod wurde nach Bornemann[3]) durch Überleiten von Chlor über Jod und darauffolgende Destillation dargestellt.

Die Einwirkung von Monochlorjod auf Diazoessigester ist eine ausserordentlich heftige. Es wurde daher unter Kühlung und in stark verdünnter Chloroformlösung gearbeitet.

Zu 3 g Diazoessigsäureäthylester in 25 gr Chloroform wurden unter Eiskühlung 4,5 g Chlorjod (= 1 Mol auf 1 Mol. Ester) allmälig zugegeben. Von der erhaltenen rotbraunen Lösung wurde das Chloroform unter vermindertem Druck (mittels Capillare) abgedunstet. Es gelang nicht, aus der zurückbleibenden, dunkelgefärbten Flüssigkeit durch Vacuumdestillation reinen Chlorjodessigester zu isoliren. Dass er in unreiner Form vorlag, beweist die Darstellung von Chlorjodacetamid aus dem nicht weiter gereinigten Rohprodukte.

Chlorjodacetamid.

Das aus Monochlorjod und Diazoessigester erhaltene ungereinigte Rohprodukt von Chlorjodessigsäureäthylester wird in einer Stöpselflasche mit überschüssigem Ammoniak in concentrirt wässeriger Lösung kräftig durchgeschüttelt, bis die in der Flüssigkeit suspendirte ölige oder flockige dunkle Masse hellgelb geworden ist, was nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde geschieht. Man lässt dann noch etwa eine halbe Stunde stehen, filtrirt die ausgeschiedene Krystallmasse ab und überlässt das Filtrat der weiteren Krystallisation.

Die ausgeschiedenen, gelben bis orangefarbenen Krystalle bestehen im wesentlichen aus einem Gemenge von Dijodacetamid, Chlorjodacetamid und Jodoform, woraus durch Extrahiren mit kaltem Wasser das Chlorjodacetamid isolirt werden kann. Die ersten wässerigen Auszüge hinterlassen diesen Körper beim Eindunsten in fast reiner Form, während die letzten Auszüge bereits durch beigemengtes Dijodacetamid verunreinigt sind. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und aus Ligroin kann das Chlorjodacetamid leicht gereinigt werden.

1) Ber. 33,70.
2) J. pr. Ch. 38 401.
3) Ann. 189, 185.

In dem nach dem Ausziehen mit kaltem Wasser zurückbleibenden Gemenge kann man durch Behandeln mit Äther leicht Jodoform vom Dijodacetamid trennen.

Aus den Mutterlaugen von der ersten Ausscheidung krystallisiren nach einigem Stehen nochmals beträchtliche Mengen von nahezu reinem Chlorjodacetamid aus, welches nach dem Isoliren und Trocknen schon ohne weitere Reinigung eine annähernd stimmende Analyse gab. (s. u. Analyse II.)

Ein Versuch, bei welchem in die Chloroformlösung des ungereinigten Rohproduktes von Chlorjodessigester trockenes Ammoniak eingeleitet wurde, hatte im wesentlichen dasselbe Resultat.

Aus 13 g Diazoessigester und 18,5 g Chlorjod mit ungefähr 10 Molekülen Ammoniak behandelt wurden 5 g reines Chlorjodacetamid erhalten, was einer Ausbeute von 20 % der Theorie entspricht. Wenn auch das Monochlorjod immer mehr oder weniger durch Jod verunreinigt war, so ist doch schwerlich zu entscheiden, ob das erhaltene Dijodacetamid bezw. der Dijodessigester, aus welchem es offenbar entstand, sich lediglich durch Einwirkung des verunreinigenden Jodes auf den Diazoester bildete, oder ob durch Monochlorjod zum Teil auch hier nur Jod eingeführt wurde, ähnlich wie aus Aceton und Chlorjod β-Dijodaceton entsteht.

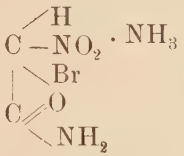
Das Chlorjodacetamid bildet, aus Wasser oder Ligroin umkrystallisirt, weisse glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkte 140 bis 141°. Es ist im Wasser schon in der Kälte ziemlich leicht löslich, sehr leicht in der Wärme. Es löst sich auch leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Essigäther. In Ligroin ist es in der Kälte schwer löslich, leicht beim Erwärmen und lässt sich daraus, ebenso wie aus Wasser, gut umkrystallisiren, wobei das Ligroin jedoch nicht zum Sieden erhitzt werden darf, wenn man teilweise Zersetzung vermeiden will. Beim trockenen Erhitzen im Reagensrohr tritt Schmelzen ein; die geschmolzene Masse siedet an die kälteren Stellen weg, wo sie im schönen Nadeln erstarrt

Analysen: I. 0,2190 g Subst. gaben 0,0907 g CO_2 und 0,0303 g H_2O
II. 0,2546 „ „(Rohpr.)„ 0,0975 g CO_2 und 0,0341 g H_2O
Für C_2H_3ONJCl Ber. C = 10,94 %, H = 1,36 %
Gef. I. C = 11,29 „ H = 1,53 „
(Rohprodukt) II. C = 10,44 „ H = 1,11 „

Einwirkung von Ammoniak auf Bromnitroessigsäuremethylester.

Der Bromnitroessigsäuremethylester war nach der Vorschrift von Wieland [1]) dargestellt worden, nach welcher man das Kaliumsalz des Nitroesters durch Behandeln von Phenylnitroisoxazol mit methylalkoholischem Kali gewinnt und dieses mittels Brom in Chloroformlösung in den Bromnitroester überführt.

Ammonsalz des Bromnitroacetamids.



Der Bromnitroessigester scheidet auf Zusatz von wässerigem Ammoniak zunächst eine voluminöse, schwach gelb gefärbte Masse aus; dieselbe konnte leicht mit dem von Wieland[2]) beschriebenen Ammonsalze des Bromnitroesters identifizirt werden. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt das Salz, den Angaben Wielands ensprechend, bei 143 °. Die Analyse bestätigte die Identität.

0,0642 g Subst. gaben 0,0565 g AgBr.

Für $C_3H_7O_4N_2Br$: Ber. Br=37,21 %

Gef. „ =37,45 „

Um das Ammonsalz des Bromnitroacetamids zu erhalten, versetzt man den Bromnitroessigester mit etwa der achtfachen Gewichtsmenge concentrirten wässerigen Ammoniaks (sp. G. 0,9), schüttelt kräftig durch, bis das ausgeschiedene Ammonsalz des Esters wieder klar gelöst ist und lässt die gelbe Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen stehen, bis eine Probe beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure keine Ölausscheidung mehr giebt, was nach etwa acht Wochen der Fall ist. Dann dunstet man das Wasser vorsichtig im Vacuum über Schwefelsäure ab. Der Rückstand besteht aus mehr oder weniger stark gelb gefärbten krystallinischen Krusten, deren Gewichtsmenge schwankt zwischen 80 und 90 % vom Gewichte des angewandten Bromnitroesters.

Analyse: 0,0770 g Subst. gaben 14,0 ccm N (10 °, 718 mm)

Für $C_2H_6O_3N_3Br$ Ber.: 21,00 % N

Gef : 20,55 „ „

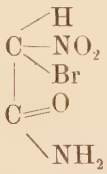
1) Ann. 328, 249.

2) siehe ebenda.

Vom Ammonsalz des Bromnitroesters unterscheidet sich das Salz des Amids, abgesehen von dem etwas niedriger liegenden Schmelzpunkte, besonders dadurch, dass seine wässerige Lösung beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure völlig klar bleibt, während ersteres sofort ölige Ausscheidung des Esters liefert. Auch zeigt das Amidsalz bei der Bestimmung des Schmelzpunktes neben der lebhaften Zersetzung nicht die charakteristische Dunkelrotfärbung, wie sie beim Esterammonsalze immer eintritt.

Das Ammonsalz des Bromitroacetamids ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich, in Alkohol in der Kälte nicht leicht, leicht aber beim Erwärmen, in Äther unlöslich. Beim Erhitzen im Reagensrohr schmilzt es unter lebhafter Zersetzung und Bildung von weissem Sublimat. Natronlauge macht schon in der Kälte Ammoniak frei. Silbernitratlösung bewirkt Ausscheidung eines weissen Silbersalzes, das sich in verdünnter Salpetersäure leicht löst; beim Erhitzen scheidet sich Halogensilber aus. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 136—138 °.

Bromnitroacetamid.



2 gr des Ammonsalzes vom Bromnitroacetamid, durch Waschen mit Äther von geringen Mengen anhaftender Schmieren befreit, werden in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, darauf die Lösung mit Ammonsulfat gesättigt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdunsten des Äthers im Vacuum bleibt ca. 1 gr schwach gelb gefärbter Krystallmasse zurück, die durch Umkrystallisiren aus Ligroin und aus Benzol leicht gereinigt werden kann.

Das Bromnitroacetamid krystallisirt daraus in kleinen weissen, durchsichtigen Nädelchen, die bei 80—81 ° schmelzen. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur findet Verpuffung und Entwicklung nitroser Gase statt. In Wasser löst es sich schon in der Kälte sehr leicht; die wässerige Lösung reagirt stark sauer. Auch in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Essigäther ist der Körper schon in der Kälte leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht, schwer dagegen

in Petroläther. In Ligroin und in Benzol löst er sich in der Kälte schwer, leicht beim Erwärmen und lässt sich gut aus beiden Lösungsmitteln umkrystallisiren. Die wässerige Lösung scheidet mit Silbernitrat beim Erwärmen Bromsilber aus. Natronlauge macht erst in der Hitze Ammoniak frei.

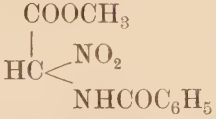
Analysen: 0,1055 g Subst. gaben 14,4 ccm. N (12 °, 715,5 mm)
0,1217 g „ „ 0,0193 g H_2O und 0,0583 g CO_2
0,1140 g „ „ 0,1170 g Ag Br

Für $C_2H_3O_3N_2Br$:

Ber. C = 13,11 %, H = 1,64 %, N 15,30 % Br = 43,66 %
Gef. C = 13,06 „ H = 1,76 „ N 15,24 „ Br = 43,67 „

Darstellung des aus Nitroessigesterkalium und Brombenzamid erhaltenen Reaktionsproduktes.

Wie im theoretischen Teile bereits genauer ausgeführt wurde, beabsichtigte ich durch Einwirkung von Brombenzamid auf das Kaliumsalz des Nitroessigsäureesters einen benzoylirten Amidonitroessigsäureester von der Formel



darzustellen. Die Reaktion verlief jedoch in ganz anderem Sinne.

Erwärmt man Brombenzamid mit einem Ueberschuss [1]) von Nitroessigesterkaliumsalz in alkoholischer Lösung, so tritt plötzlich eine lebhafte Reaktion ein. Dieselbe geht, wenn man mit Erwärmen aufhört, von selbst weiter, und es scheidet sich neben Bromkalium ein weisser, in Alkohol schwer löslicher Körper aus. Die Untersuchung zeigte, dass dieselbe Verbindung auch durch Einwirkung anderer Alkalisalze auf Brombenzamid erhalten wird. Man stellt sie am einfachsten mittels alkoholischen Kalis auf folgende Weise dar.

Zu der Lösung von 5 g Brombenzamid in 50 ccm absoluten Alkohols fügt man 5 g einer 20 procentigen alkoholischen Kalilösung und erwärmt. Sowie die Lösung sich plötzlich dunkelgelb färbt und die Ausscheidung von Bromkalium beginnt, hört man mit Erhitzen auf. Es tritt eine lebhafte Reaktion ein, die unter beträchtlicher Wärmeentwicklung von selbst weiter geht. Beim Arbeiten mit grösseren Mengen muss man durch gelindes Kühlen mit Wasser da-

[1]) Die Reaktion trat stets nur bei einem Ueberschuss von Kaliumsalz ein.

für sorgen, dass die Reaktion nicht allzu heftig wird. Nachdem dieselbe vorüber ist, scheidet sich oft schon in der Hitze, manchmal erst beim Erkalten ein Krystallbrei feiner weisser Nadeln aus. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man ab und wäscht mit Wasser aus, bis das Filtrat mit Silbernitratlösung keinen Niederschlag mehr giebt. Zur Reinigung wird das Produkt aus absolutem Alkohol und aus Benzol umkrystallisirt. Es besteht dann aus feinen, zu Büscheln verwachsenen resp. verfilzten weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt $206-208^0$.

Der Körper ist in der Kälte in Wasser, Alkohol und Äther fast unlöslich, im Wasser und Äther auch bei Siedetemperatur nur ungemein schwer löslich, leichter in siedendem Alkohol, ebenso in heissem Benzol ziemlich löslich. In Natronlauge löst er sich schwer und langsam auf, nicht in verdünnter Schwefelsäure. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche hinterlässt er keinen Rückstand. Im Reagensglase erhitzt zeigt er die Erscheinung des Destillirens und Sublimirens, wobei stechender Geruch auftritt. Der geringe Bromgehalt, von welchem ich den Körper trotz häufigsten Umkrystallisirens bis jetzt noch nicht befreien konnte, machte die sichere Identifizirung durch das gegebene Analysenmaterial unmöglich. Der wahrscheinliche Verlauf der Reaktion ist im theoretischen Teile dieses Abschnittes erörtert worden.

Analysen:

I. 0,1716 g Subst. gaben 0,3787 g CO_2 und 0,0636 g H_2O.
II. 0,1783 g „ „ 0,3951 g „ „ 0,0666 g „
III. 0,1997 g „ „ 0,4427 g „ „ 0,0795 g „
IV. 0,1436 g „ „ 12,6 ccm N (10^0, 712 mm)
V. 0,1637 g „ „ 14,1 „ N (13^0, 722 „)
VI. 0,1464 g „ „ 0,0367 g AgBr.

Gefunden: I. C = 60,19 %, H = 4,11 %
II. C = 60,43 „ H = 4,15 „
III. C = 60,46 „ H = 4,42 „
IV. N = 9,83 „ .
V. N = 9,72 „ .
VI. Br = 1,06 „ .

Die Mittelwerte der Analysen I—V sind:

C = 60,36 %, H = 4,23 %, N = 9,77 %.

Nach Eliminirung des Bromgehaltes von 1,06 % enthält der Rest:

C = 61,00 %, H = 4,27 %, N = 9,87 %

Für $C_7H_6O_2N$ Ber. C = 61,76 „ H = 4,41 „ N = 10,29 „

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Diazoessigsäureäthylester.

Schüttelt man den Diazoessigester mit der berechneten Menge, oder besser mit einem Überschuss von concentrirter (30procentiger) wässeriger Wasserstoffsuperoxydlösung kräftig durch und fügt dann einige Tropfen wässeriger Chromsäurelösung hinzu, so beginnt alsbald unter Stickstoffentwicklung und starker Selbsterwärmung eine immer heftiger werdende Reaktion. Durch zeitweiliges Eintauchen in Eiswasser verhindert man, dass die Reaktion allzu heftig wird. Sie ist nach etwa einer halben Stunde beendet; es findet keine Gasentwicklung mehr statt und der Diazoester ist völlig in Lösung gegangen.

Nachdem das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Platinmoor zerstört war, gab eine Probe der Lösung die charakteristische Glyoxylsäurereaktion mit Phenylhydrazin. Das erhaltene Phenylhydrazon bildete, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkte 136—137°. Es löst sich leicht in Alkali und wird durch Mineralsäuren wieder unverändert abgeschieden. Diese Eigenschaften stimmen mit den Angaben von E. Fischer[1]) völlig überein.

Die Hoffnung, den Diazoessigester glatt oder wenigstens zum grössten Teile in Glyoxylsäureester überzuführen, wurde jedoch nicht erfüllt. Der weitaus grösste Teil geht bei der Reaktion in Glycolsäureester über. Dies lässt sich aus den Eigenschaften und dem Siedepunkt des aus der wässerigen Lösung mit Ammonsulfat ausgefällten, in Äther aufgenommenen und im Vacuum destellirten Öles schliessen, dessen Analyse noch eine Differenz von 1 % beim Kohlenstoff der Formel des Glycolesters gegenüber ergab.

0,1812 g Subst. gaben 0,3002 g CO_2 und 0,1253 g H_2O

Für $C_4H_8O_3$ Ber. C = 46,15 %, H = 7,69 %.

Gef. C = 45,18 „, H = 7,68 „

Die beste Ausbeute an Glyoxylsäureester, die 13 % der Theorie betrug, erhielt ich bei Verwendung eines beträchtlichen Überschusses von Wassertoffsuperoxyd. Aus 1 g Diazoessigsäureäthylester und 4 g 30procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung (= 4 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Ester) wurden 0,22 g Phenylhydrazon gewonnen. Theorie 1,68 g; Ausbeute 13 %.

1) Ber. 17,572.

Die Verwendung von Ferrosulfat als Sauerstoffüberträger verbesserte die Ausbeute an Glyoxylsäureester ebensowenig wie die Verwendung einer trockenen ätherischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd statt der wässerigen. Auch als ich den Diazoester in trockener ätherischer Lösung mit den Krystallwasserstoffsuperoxydverbindungen des Natriumcarbonates ($Na_2CO_3 . 1^1/_2 H_2O_2$) oder des Ammonsulfates ($(NH_4)_2SO_4 . H_2O_2$) behandelte, wurde kein besseres Resultat erzielt.

Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Diazoessigsäureester.

Während Schwefelwasserstoff, wie ich durch einen Versuch feststellte, in trockener methylalkoholischer Lösung auf Diazoessigester auch bei langem Stehen nicht einwirkt, reagirt dieser mit Ammoniumsulfhydrat ausserordentlich lebhaft.

Zu 20 gr Diazoessigester wird die methylalkoholische Ammoniumsulfhydratlösung, enthaltend 7 g Ammoniak und 14 g Schwefelwasserstoff, allmälig in kleinen Portionen zugefügt, wobei unter merklicher Erwärmung eine lebhafte Gasentwicklung eintritt. Beim Eindunsten der zuvor mit geglühtem Natriumsulfat getrockneten Lösung scheidet sich eine reichliche Menge Schwefel ab. Man entfernt denselben aus dem öligen Produkte durch abfiltriren und destillirt letzteres im Vacuum. Man erhält ein niedrigsiedendes farbloses und ein hochsiedendes intensiv gelb gefärbtes Oel, beide von widerlichem, mercaptan- und zugleich etwas esterartigem, lang anhaftendem Geruche.

Das niedrig siedende Produkt geht bei wiederholtem Destilliren unter 16,5 mm Druck konstant bei 86—86$^1/_2{}^0$ über als farbloses, leicht bewegliches Oel. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich. Ein Ueberschuss von alkoholischer Sublimatlösung ruft einen weissen Niederschlag hervor, der gegen 100^0 unter allmäliger Zersetzung schmilzt. In einem Ueberschuss des Oeles löst der Quecksilberniederschlag sich auf. Diese Lösung scheidet beim Versetzen mit Wasser ein Oel aus, das sich bald zu einem festen krystallinischen Körper zusammenballt, der bei 55—56^0 schmilzt. Dies Verhalten stimmt genau mit den Angaben überein, die Wislicenus[1]) vom Thioglycolsäureäthylester $H_2CSH . CO_2C_2H_5$ macht. Auch die Analysen des Produktes lieferten annähernd auf diese Verbindung stimmende Werte.

0,2416 g Subst. gaben 0,3607 CO_2 und 0,1511 g H_2O
0,2030 g „ „ 0,3854 g $BaSO_4$.

$C_4H_8O_2S$ Ber. C = 40,00 %, H = 6,66 %, S = 26,67 %
Gef. C = 40,72 „, H = 6,95 „, S = 26,07 „.

1) Ann. 146, 145.

Das hochsiedende, gelb gefärbte Produkt destillirte unter 18 mm Druck bei 162—164 °. Dabei schied sich im Abflussrohr des Destillirkolbens reichlich Schwefel aus, wie auch das mehrmals destillirte Produkt immer noch etwas Schwefel gelöst enthielt. Es konnte daher auf Grund einer Analyse nicht mit Sicherheit identifizirt werden. Allem Anscheine nach liegt in dem Körper der Dithioglycolester

$$\begin{array}{l} S-CH_2-CO_2C_2H_5 \\ | \\ S-CH_2-CO_2C_2H_5 \end{array}$$

vor, den Claesson[2]) genauer beschrieben hat. Derselbe soll unter gewöhnlichem Druck bei 280 ° sieden.

0,0872 g Subst. gaben 0,1841 g $BaSO_4$

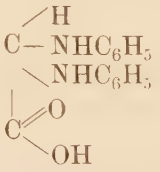
$C_8H_{14}O_4S_2$ ber. 26,89 % S

gef. 28,93 „ „

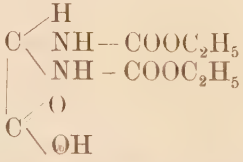
2) Ber. XIV, 411.

II. Condensation von Diäthyldioxyessigsäure mit Urethanen.

In der Einleitung sind bereits einige Verbindungen erwähnt, die sich von der Diaminoessigsäure in der Weise ableiten, dass deren Amidwasserstoff teilweise durch Alkyl- bezw. Acylreste ersetzt ist: neben der Allantoïnsäure und ihren Derivaten eine von C. Böttinger aus Glyoxylsäure und Anilin dargestellte Verbindung $C_2O_2H_2(NHC_6H_5)_2$, vielleicht eine Diphenyldiaminoessigsäure

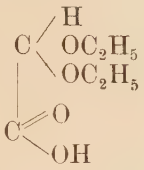


und das von A. Hantzsch aus Glyoxylsäure und Urethan gewonnene Condensationsprodukt von der Formel



Auf die Beständigkeit dieser Verbindungen ist bereits hingewiesen worden. Während wir beim Tetramethyldiaminoessigsäureester sahen, dass er schon in der Kälte durch Wasser allmälig unter Aminabspaltung zersetzt wird, ist im Gegensatz dazu vorstehendes Urethancondensationsprodukt selbst gegen siedendes Wasser beständig. Die analogen Verbindungen, die im folgenden beschrieben werden sollen, verhalten sich ebenso. Ich stellte sie her in der Hoffnung, dass es gelingen werde, die Acylreste vom Stickstoff abzuspalten und so zu reinen Diamidoverbindungen zu gelangen. Die Glyoxylsäure, die von

den obengenannten Autoren zur Condensation verwandt worden war ist bis jetzt noch nicht gerade leicht zugänglich und auch ein immerhin zersetzlicher Körper. An ihrer Stelle habe ich mit besserem Erfolge die Diäthyldioxyessigsäure



bezw. deren Ester verwandt. Sie bieten der Glyoxylsäure gegenüber den Vorteil, dass sie ohne jede Schwierigkeit in beliebiger Menge dargestellt werden können, ziemlich beständig sind und sich mit geeigneten Verbindungen äusserst leicht condensiren lassen. Mit Urethanen liefern sie die entsprechenden Condensationsprodukte in nahezu quantitativer Ausbeute, und es ist anzunehmen, dass auch zur Condensation mit allen möglichen andern Körpern die Verwendung der Diäthoxysäuren an Stelle der Glyoxylsäure brauchbar und von Vorteil sein wird.

Man gewinnt die Diäthoxysäure leicht aus Dichloressigsäure und Natriumalkoholat, im Prinzip nach der Methode von Schreiber[1]), die, wie im experimentellen Teil des näheren ausgeführt werden soll, durch einige Abänderungen verbessert wurde.

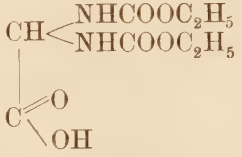
Die Dialkyldioxyessigsäuren sind zu Condensationen besonders geeignet, da sie ihre Oxäthylgruppen ungemein leicht abspalten. Schon beim Destilliren, auch unter vermindertem Druck, zersetzen sie sich. Dabei erhält man ausser Alkohol und Essigsäure merkwürdiger Weise auch den Ester der betreffenden Äthoxysäure, der sich offenbar durch Einwirkung des Alkohols auf noch unzersetzte Äthoxysäuremoleküle bildet. Daneben entsteht noch eine Säure, in welcher zunächst Glyoxylsäure vermutet wurde. Sie lieferte auch ein in gelben Blättchen krystallisirendes Phenylhydrazon, dessen Schmelzpunkt aber auch nach widerholtem Umkrystallisiren beträchtlich niedriger lag, als der des Glyoxylsäurephenylhydrazons. Auch die Stickstoffbestimmung lieferte einen niedrigeren Wert.

Dieser Zersetzlichkeit wegen musste die Diäthoxysäure als Rohprodukt verwendet werden. Sie condensirt sich mit den Urethanen besonders leicht bei Verwendung von concentrirter Salzsäure als Con-

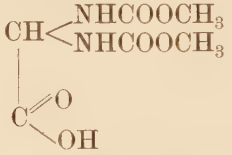
1) Z. Ch. 1870, 167.

densationsmittel, während beim blossen Erhitzen der Komponenten die Condensationsprodukte nur in geringer Ausbeute entstehen.

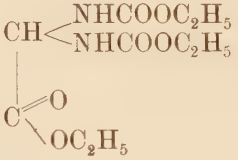
So wurde aus der Diäthyldioxyessigsäure und Urethan das schon oben genannte, von Hantzsch dargestellte und kurz beschriebene Condensationsprodukt von der Formel:



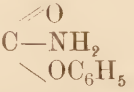
erhalten. In ganz analoger Weise entsteht die entsprechende Methylverbindung:



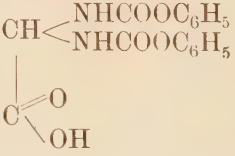
sowie aus dem diäthyldioxyessigsäureäthylester und Urethan das Condensationsprodukt:



Auch das Phenolurethan:



das leicht aus Harnstoffchlorid und Phenol darstellbar ist, condensirt sich mit der Diätyldioxyessigsäure bei Gegenwart concentrirter Salzsäure leicht zu der Verbindung:



Der Versuch, aus einer dieser Verbindungen durch Abspaltung der mit dem Stickstoff verbundenen Carboxäthyl- etc.-Gruppen die Diaminoessigsäure bezw. Diaminoessigester zu gewinnen, gelang bis jetzt nicht.

Das oben an erster Stelle genannte Urethancondensationsprodukt blieb bei sechsstündigem Erhitzen mit wässerigem Ammoniak im Einschlussrohr auf 100° noch völlig unverändert. Bei dreistündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 120° lieferte es durch Hydrolyse Glyoxylsäure, Salmiak und Chloräthyl.

Experimentelles.

Als Ausgangsmaterial für die Diäthyldioxyessigsäure und ihren Ester diente die Dichloressigsäure bezw. deren Ester.

O. Wallach[1]) stellte die Dichloressigsäure durch Erwärmen äquivalenter Mengen von Chloral und Cyankali mit wenig Wasser her. Besser verfährt man nach der Methode, nach welcher Wallach[2]) den Dichloressigsäureester bereitete, indem er Chloralcyanhydrat, in absolutem Alkohol gelöst, mit 1 Molekül Kaliumhydroxyd in concentrirter Lösung behandelte; man ersetzt zur Darstellung der Säure den Alkohol durch Wasser. Die Lösung, die dichloressigsaures Kalium und Chlorkalium enthält, dampft man in einer Schale zur Trockene ein und entzieht dem Rückstande das dichloressigsaure Salz durch wiederholtes Extrahiren mit siedendem Alkohol. Beim Erkalten der filtrirten alkoholischen Lösung scheidet es sich in Form rein weisser glänzender Blättchen aus, die abfiltrirt und zur Darstellung der freien Säure mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt werden.

Den Dichloressigsäureester stellte ich genau nach der Vorschrift von Wallach her.

Die Methode zur Darstellung der Diäthyldioxyessigsäure ist von Schreiber[3]) ausgemittelt worden. Ich wich von seiner Vorschrift in der Weise ab, dass ich den Alkohol nicht im Wasserdampfstrome abdestillirte, sondern ihn der alkalischen, mit Wasser verdünnten Lösung durch Ausschütteln mit Äther entzog, dann mit Salzsäure ansäuerte und die Äthoxysäure ebenfalls durch Ausäthern isolirte.

In der gleichen Weise stellte ich den Diäthyldioxyessigsäureester, den Schreiber aus dem Natriumsalz der Säure mit Jodäthyl erhalten hatte, aus dem Dichloressigester durch einstündiges Kochen mit der molekularen Menge Natriumalkoholat (2 Atome Natrium in der genügenden Menge Alkohol gelöst) her.

1) Ann. 173. 295.
2) Ber. X. 1527.
3) Z. 1870. 167.

Zersetzung der Diäthyldioxyessigsäure bei der Destillation.

Die Säure war vor der Destillation in Soda völlig klar löslich, halogenfrei und mit Wasser mischbar.

Die zunächst bei der Vacuumdestillation unter 20 mm Druck unterhalb 50° aufgefangenen Vorläufe wurden durch nochmalige Destillation unter gewöhnlichem Druck in zwei Fraktionen geteilt, deren erste, zwischen 75 und 82° siedend, als Alkohol (mittels Essigäther- und Jodoformreaktion) identifizirt wurde, während die höher siedende (bei 88—98°) neben Wasser nur noch Essigsäure enthielt, die durch Kakodylbildung nachgewiesen wurde.

Die Hauptfraktion, die unter 20 mm Druck bei 100—135° übergegangen war, bestand im wesentlichen aus zwei Körpern, von denen der eine, ein Ester, in Soda nicht löslich war, der andere, eine Säure, von verdünnter Sodalösung leicht aufgenommen wurde.

Das in Soda nicht lösliche Öl wurde mit Äther extrahirt, die ätherische Lösung getrocknet und der Ester nach Abdunsten des Äthers nochmals im Vacuum destillirt. Die mittlere Fraktion ging unter 9 mm Druck bei 95,5—97,5° als farbloses leicht bewegliches Öl über. Dasselbe ist auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillirbar; dabei wurde der Siedepunkt bei 198—199° gefunden. Schreiber giebt für den Äthylester der Diäthoxyessigsäure den Siedepunkt 199,2° an. Diese Uebereinstimmung im Verein mit der auf die Formel $C_8H_{16}O_4$ stimmenden Analyse lässt den erhaltenen Körper unzweifelhaft als Diäthyldioxyessigsäureäthylester erscheinen.

0,0975 g Subst. gaben 0,1933 g CO_2 und 0,0803 g H_2O

$C_8H_{16}O_4$ Ber. C = 54,54 %, H = 9,09 %

Gef. C = 54,07 „ H = 9,15 „

Der in Soda lösliche Teil der Hauptfraktion giebt eine charakteristische Phenylhydrazinverbindung. Versetzt man die Sodalösung der Substanz mit überschüssiger Essigsäure und dann mit Phenylhydrazin, so scheiden sich goldglänzende, gelbe Schuppen aus. Zur Reinigung werden dieselben aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt Der Körper bildet dann gelbstichige glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 127—128°.

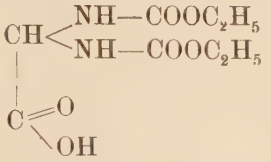
In Wasser ist die Phenylhydrazinverbindung in der Kälte gar nicht, in der Wärme nur sehr schwer löslich; sie löst sich dagegen leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform. In Ligroin ist sie in der Kälte schwer, beim Erwärmen leicht löslich.

0,1195 g Subst. gaben 15,7 ccm N (5,5°, 716,5 m)

Gef. 15,10 % N.

Schmelzpunkt wie Analyse zeigten, dass in dem Körper nicht das Glyoxylsäurephenylhydrazon vorlag, liessen aber auch die wahre Natur der Verbindung nicht erkennen.

Diaminoessigsäure-N-dicarbonäthylester.



1 Molekül Diäthyldioxyessigsäure wird mit 2 Molekülen Urethan versetzt und zu dem Gemenge die 10 bis 15 fache Menge concentrirter Salzsäure hinzugefügt. Nachdem man einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt hat, scheidet sich beim Erkalten das Condensationsprodukt als weisse krystallinische Masse aus, die zur Reinigung mehrmals aus Wasser umkrystallisirt wird. Die Ausbeute beträgt über 90 % der Theorie.

A. Hantzsch [1]) macht von dem Körper nur die kurze Angabe: „Er lässt sich aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisiren und bildet weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 156 °.“ Ich erhielt den Körper in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 165 °, die 2 Moleküle Krystallwasser enthielten, welches sie über Schwefelsäure im Vacuum leicht verlieren.

0,3645 g Subst. (lufttrocken) verloren über SO_4H_2: 0,0486 g H_2O

Für $2H_2O$ von $C_8H_{14}O_6N_2 + 2H_2O$ Ber. 13,33 % H_2O

Gef. 13,33 „ .

0,1023 g Subst. (entwässert) gaben: 11,8 ccm N (20 °, 721 mm)

$C_8H_{14}O_6N_2$ Ber. 11,99 % N

Gef. 12,50 „ „

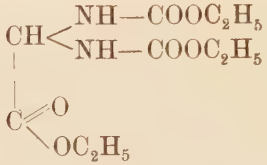
In kaltem Wasser löst sich die Substanz sehr schwer, leicht dagegen in heissem. In Äther und besonders in Alkohol ist sie schon in der Kälte sehr leicht löslich, in Essigester und in Aceton kalt ziemlich leicht, in der Wärme leicht löslich. In Benzol löst sie sich nur schwer auf und lässt sich aus einem Gemisch von Benzol und Essigester gut umkrystallisiren.

Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. Die wässerige Lösung reagirt sauer und macht aus Sodalösung Kohlensäure frei. Silberlösung wird von ihr nicht reduzirt.

[1]) Ber. 27, 1249.

Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (bei gewöhnlicher Temperatur) sowie bei sechsstündigem Erhitzen mit wässerigem Ammoniak im Rohr auf 100 ° blieb die Substanz unverändert. Bei dreistündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 120 ° lieferte sie durch Hydrolyse Glyoxylsäure (durch das Phenylhydrazon identifizirt), Salmiak und Chloräthyl.

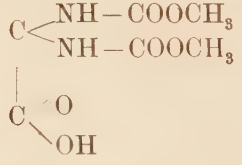
Diaminoessigester-N-Dicarbonäthylester.



Diese Verbindung wird analog der vorhergehenden aus Diäthoxyessigsäureäthylester und Urethan hergestellt. Der Ester liefert bei kurzem gelindem Erwärmen mit 2 Molekülen Urethan und concentrirter Salzsäure das Produkt in guter Ausbeute. Es wird am besten aus Alkohol umkrystallisirt. In Wasser ist es sehr schwer löslich, in kaltem Alkohol schwer, leicht in warmem. Es bildet flache Prismen vom Schmelzpunkt 141—142 °

0,1286 g Subst. gaben 12,0 ccm N (13,5 °, 713,5 mm)
0,1730 „ „ „ 0,2906 g CO_2 und 0,1101 g H_2O
$C_{10}H_{18}O_6N_2$ Ber.: N = 10,68 %, C = 45,80 %, H = 6,87 %
Gef.: N = 10,32 „, C = 45,81 „, H = 7,07 „

Diaminoessigsäure-N-Dicarbonmethylester.



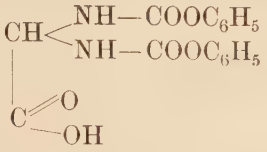
Dieses Condensationsprodukt wird in genau derselben Weise hergestellt, wie die entsprechende, oben beschriebene, Äthylverbindung. Zur Reinigung krystallisirt man wiederholt aus Essigester und dann aus Wasser um. Man erhält dann das Produkt in Form farbloser Nädelchen vom Schmelzpunkt 156—157 °, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, das sie im Vacuum über Schwefelsäure leicht verlieren.

0,3977 g Subst. (lufttrocken) verloren über SO_4H_2 0,0581 g H_2O
0,2442 g „ (entwässert) gaben 0,2442 g CO_2 und 0,0851 g H_2O

$C_6H_{10}O_6N_2 + 2\ H_2O$ Ber. $H_2O = 14{,}88\ \%$
Gef. = 14,61 „

$C_6H_{10}O_6N_2$ Ber. C = 34,92 %, H = 4,90 %
Gef. C = 34,58 „, H = 4,95 „

Diaminoessigsäure-N-Dicarbonphenylester.



1 Molekül Diäthyldioxyessigsäure wird mit 2 Molekülen fein gepulvertem Phenolurethan (aus Harnstoffchlorid und Phenol) versetzt und das Gemenge mit der 15 bis 20fachen Menge concentrirter Salzsäure übergossen. Nötigenfalls sorgt man durch gelindes Erwärmen dafür, dass das Phenolurethan in Lösung gehalten wird. Nach mehrstündigem Stehen ist die Masse zu einem dickflüssigen Brei von bräunlichgrauer Farbe erstarrt. Man saugt scharf ab und lässt die Mutterlauge nochmals unter Zusatz von 5—10 Teilen concentrirter Salzsäure stehen, worauf nochmals nicht unbeträchtliche Ausscheidung erfolgt. Aus 2 gr Phenolurethan werden leicht 4 gr des rohen Condensationsproduktes gewonnen. Demselben wird zunächst etwa vorhandenes unverändertes Phenolurethan durch Auskochen mit Äther entzogen. Zurück bleibt ein amorph aussehendes helles Pulver, welches erst nach öfterem Umkrystallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln in eine schön krystallinische Form übergeht.

Am besten krystallisiert man zunächst ein- oder zweimal aus einem Gemenge von 2 Teilen Aceton und 1 Teil absolutem Alkohol, dann aus 96prozentigem Alkohol und schliesslich bis zur Schmelzpunktskonstanz aus einem Gemenge von 2 Teilen absoluten Alkohol und 1 Teil Wasser um. Bei jeder Umkrystallisation, besonders bei den ersten, wäscht man den Körper auf dem Filter gut mit Äther aus.

Auf diese Weise erhält man das Kondensationsprodukt in schönen weissen glänzenden Nädelchen, die unter dem Mikroskope teils pyramidal zugespitzt, teils zu Rechtecken abgestumpft erscheinen und, besonders bei langsamem Auskrystallisieren sich gern zu büschelförmigen Krystalldrusen vereinigen. Im Kapillarröhrchen erhitzt, färbt

sich der Körper von 180° an gelb dann immer dunkler, bis er bei 215° unter lebhafter Zersetzung schmilzt.

In Wasser ist das Produkt auch in der Siedehitze nur sehr schwer löslich. In Alkohol, in verdünntem wie in absolutem, ebenso in Aceton löst es sich in der Kälte nicht leicht, ziemlich leicht in der Wärme. In Äther ist es in der Kälte so gut wie unlöslich, auch in der Hitze nur ungemein schwer löslich. In Essigäther löst es sich in der Kälte schwer, leichter in der Wärme

0,2080 g Subst. gaben 16,4 ccm N (18°, 716,5 mm)
0,1599 g „ „ 0,3451 g CO_2 u. 0,0641 g H_2O
$C_{16}H_{14}O_6N_2$ Ber. N = 8,49 %, C = 58,18 %, H = 4,24 %
Gef. N = 8,57 „, C = 58,23 „, H = 4,45 „

C. Über Bromnitromalonsäureester.

Im ersten Teile dieser Abhandlung ist die Einwirkung von Ammoniak auf Bromnitroessigsäureester beschrieben worden. Wir sahen dort, dass das Halogen in diesem Körper relativ fest gebunden ist, indem es selbst bei monatelangem Aufbewahren des Esters in ammoniakalischer Lösung nicht abgespalten wurde. Ganz anders verhalten sich die Bromnitromalonsäureester. Es gelang zwar auch hier nicht, das Brom durch die Amino- oder Alkylaminogruppe zu ersetzen, was eigentlich das Ziel dieser Versuche war. Aber das eigenartige Verhalten dieser Ester bestimmte mich, sie einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen.

Ich erhielt die Bromnitromalonester, indem ich Brom in Chloroformlösung auf die Kaliumsalze der von A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie[1]) dargestellten Nitromalonsäureester einwirken liess. Es sind leicht bewegliche, unter vermindertem Drucke unzersetzt destillierende Öle von schwachem Geruche.

Das Halogen ist in diesen Estern ungemein lose gebunden und wird durch Ammoniak und Amine, ebenso durch Alkalien, leicht abgespalten. Dabei wird es aber merkwürdigerweise nicht durch den Ammoniak- oder Aminrest ersetzt, sondern durch Wasserstoff, unter Bildung der Nitromalonester bezw. von deren Salzen. So erhält man mit alkoholischer Kalilauge Nitromalonesterkalium, mit Ammoniak in ätherischer, alkoholischer oder wässeriger Lösung das Ammonsalz, mit Dimethylamin das Dimethylaminsalz des betreffenden Nitromalonsäureesters. Als Nebenprodukte treten bei den letztgenannten Reaktionen Bromstickstoffe auf. Bei der Einwirkung von Dimethylamin wurde

[1]) Rec. trav. Pays-Bas 8, 283 [1889].

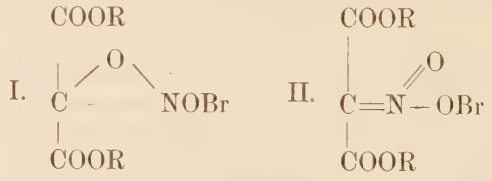
das Bromdimethylamin als stechend riechendes, leicht zersetzliches Öl isoliert und durch Vergleich mit einem aus Natriumhypobromit und Dimethylaminbromhydrat dargestellten Präparate von Bromdimethylamin identifiziert. Bei Anwendung von Ammoniak wurde der in den Laugen gelöste, ungemein stechend riechende Bromstickstoff indirekt nachgewiesen durch seine mittels alkoholischer oder wässeriger Kalilauge gebildeten Zersetzungsprodukte: Kaliumbromid und Kaliumnitrit.

Lässt man Dimethylamin in trockener ätherischer Lösung auf die Bromnitroester einwirken, so kann man das Dimethylaminsalz des entsprechenden Nitromalonesters leicht in quantitativer Ausbeute isolieren. Die Reaktion verläuft also glatt nach der Gleichung:

$$C(NO_2)Br(COOR)_2 + 2\,NH(CH_3)_2 = C(NO_2H\,.\,NH(CH_3)_2)(COOR)_2 + NBr(CH_3)_2.$$

Dieser Ersatz des Broms durch Wasserstoff muss um so merkwürdiger erscheinen, als im Dibrommalonsäureester, ebenso wie im Dijodessigester, das Halogen bei der Einwirkung von Aminbasen durch die Alkylaminogruppe ersetzt wird. Die Bildung des Tetramethyldiaminoessigsäuremethylesters aus dem Dijodessigester und Dimethylamin ist im ersten Teile dieser Abhandlung beschrieben. In ganz analoger Weise hat R. Willstätter[1]) aus dem Dibrommalonsäuredimethylester und Dimethylamin den Tetramethyldiaminomalonsäuredimethylester gewonnen. Andererseits ist es nicht minder auffallend, dass die Bromnitromalonester so leicht mit dem sonst so träge auf das Halogen einwirkenden Ammoniak reagieren.

Dies abnorme Verhalten scheint nur erklärlich durch die Annahme, dass in den Bromnitromalonsäureestern das Halogen sich in anderer Bindung befindet, als wie im Dibrommalonester, Dijodessigester und ähnlichen Verbindungen, dass es nämlich an den Sauerstoff der Nitrogruppe gebunden sei, entsprechend einer der folgenden Formeln:

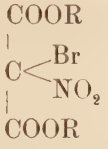


Die erste der beiden Formeln entspricht der von A. Hantzsch[2]) häufig gebrauchten Formulirung der Isonitrokörper, und man kann

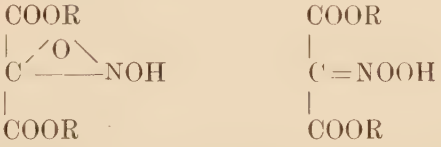
1) Ber. 35, 1385 [1902].
2) A. Hantzsch und O. W. Schulze, Ber. 29, 225 [1896].

ihr vielleicht den Vorzug vor der zweiten geben mit Rücksicht auf den weiter unten noch zu besprechenden Uebergang der Bromnitromalonester in Mesoxalsäureester.

Ich habe untersucht, ob man vielleicht durch direkte Einführung von Brom in die Nitromalonester zu einer isomeren Reihe von Bromnitroestern gelangen könne, denen dann die normale Konstitution

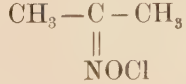


zuzuschreiben wäre. Diese Reihe von Estern müsste sich dem Dibrommalonester und Dijodessigester analog verhalten. Ihr Halogen dürfte durch Ammoniak kaum abgespalten, bei Einwirkung von Aminen aber leicht durch die Alkylamingruppe ersetzt werden. Die direkte Substitution der Nitromalonester gelang auch, und zwar durch Einwirkung von Brom im direkten Sonnenlichte in Eisessig- oder Chloroformlösung. Die resultierenden Bromnitroester zeigten aber in jeder Beziehung dasselbe Verhalten, wie die vorgenannten, so dass an deren Identität nicht zu zweifeln ist. Die Darstellung einer isomeren Reihe gelingt vielleicht noch auf anderem Wege. Andernfalls wäre man versucht, schon den Nitromalonestern eine der Formeln



zuzuschreiben. Oder aber es ist anzunehmen, dass die Struktur der normalen Bromnitromalonsäureester, deren Bromatom mit dem Kohlenstoff verbunden ist, so labiler Natur sei, dass sie sich bei der Entstehung aus normalen Nitroestern sofort in die andere Form umlagern, in der sie das Halogen am Sauerstoff der Nitrogruppe gebunden enthalten.

Die dargestellten Bromnitromalonsäureester sind also als Ester der unterbromigen Säure oder als Anhydride aus Isonitromalonestern und unterbromiger Säure aufzufassen, eine Analogie zu den von R. Möhlau[1]) entdeckten Unterchlorigsäureestern der Chinonoxime und anderer Ketoxime, z. B.

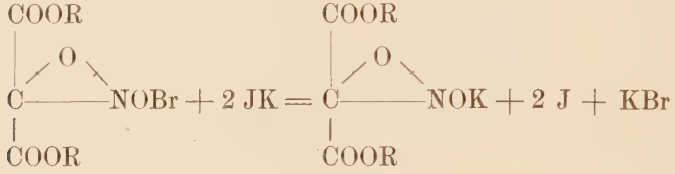


1) Ber. 19. 280 [1886] und 20, 1504 [1887].

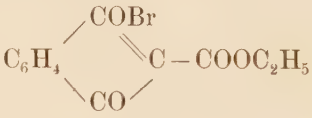
wie sie bei der Behandlung der Oxime mit Alkalihypochloritlösung entstehen.

Für diese Auffassung spricht auch das Verhalten der Ester gegen Jodkalium und ihr Zerfall beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.

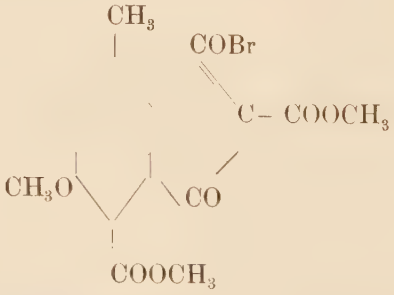
Versetzt man wässerige Jodkaliumlösung (ohne anzusäuern) mit einem der Ester, so werden auf je ein Molekül des Esters zwei Moleküle Jod ausgeschieden, während die wässerige Lösung das Kaliumsalz des entsprechenden Nitromalonsäureesters enthält. Die Reaktion verläuft quantitativ im Sinne der Gleichung:



Sie erinnert an eine ähnliche Reaktion, die L. Flatow[1]) beim Bromdiketohydrindencarbensäureester



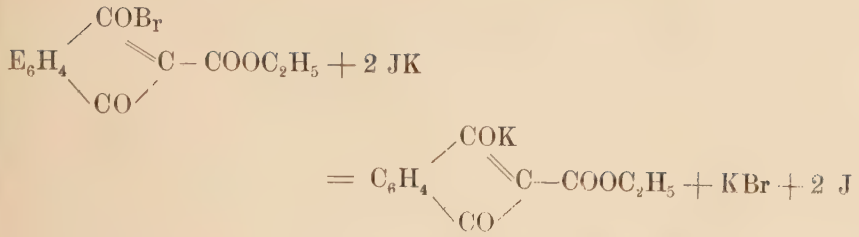
beobachtete, und die, wie C. Liebermann und J. Landau[2]) zeigten beim Bromcarminondicarbonsäureester



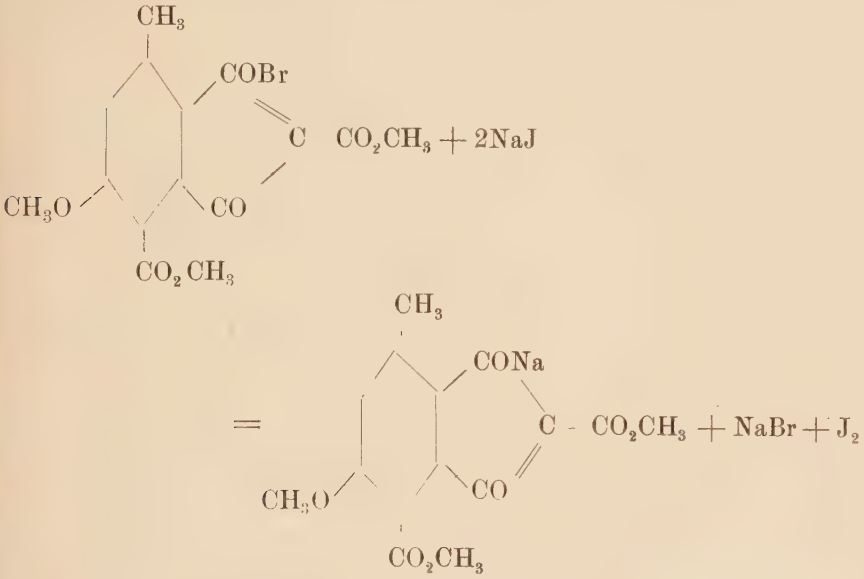
in ganz gleicher Weise stattfindet. Auch in diesen Körpern wird mittels Jodkalium (oder Jodnatrium) das Bromatom unter Jodausscheidung durch Kalium bezw. Natrium ersetzt. Aus der erstgenannten Verbindung entsteht auf diese Weise nach der Gleichung

1) Ber. 34, 2146 [1901] und 37, 1787 [1904].

2) Ber. 34, 2157 [1901].

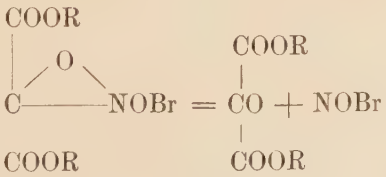


der Kaliumhydrindencarbonsäureester, und analog aus dem Bromcarminondicarbonester nach der Gleichung



der Natriumcarminondicarbonsäureester

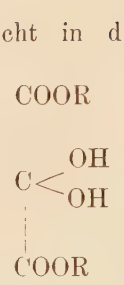
Nicht weniger merkwürdig, wie das Verhalten gegen Jodkalium, ist die Zersetzung, welche die Bromnitromalonsäureester beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck erleiden, Sie zerfallen dabei nach der Gleichung:



quantitativ in Nitrosylbromid und die schon von R. Anschütz und E. Parlato [1]) studirten wasserfreien Mesoxalsäureester Letztere gehen

[1]) Ber. 25, 3614 [1892].

durch Wasseraufnahme leicht in die entsprechenden Dioxymalonsäureester



über, von denen der Aethylester schon von M. Conrad, und C. Brückner [1]), sowie von Anschütz und Parlato untersucht wurde. Die Methylverbindung haben erst in jüngster Zeit L. Bouveault und A. Wahl [2]) bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf den Isonitrosomalonester neben Nitromalonester erhalten und beschrieben. Auch den auf gleiche Weise erhaltenen Äthylester untersuchten die Verfasser genauer und berichtigten, bezw. vervollständigten die zum Teil irrigen oder unvollständigen Litteraturangaben. Die Resultate meiner diesbezüglichen Untersuchungen, welch letztere ich bereits abgeschlossen hatte, ehe ich auf die Mitteilungen von Bouveault und Wahl aufmerksam wurde, stimmen mit den Angaben dieser Autoren im wesentlichen überein.

Die beobachtete Spaltung der Bromnitromalonsäureester macht ihre Konstitution entsprechend der ersten von den oben diskutierten Formeln in hohem Grade wahrscheinlich. Man könnte zwar auch an die einem Salpetrigsäureester entsprechende Formel mit der Atomgruppierung: C—O—NO denken. Allein nach den Untersuchungen von C. Ulpiani und O. Gasparini [3]) über die Konstitution des Nitromalonesterkaliums dürfte bei den engen Beziehungen zwischen den Bromnitromalonestern und den Nitromalonesterkaliumsalzen die Nitritformel als ganz ausgeschlossen erscheinen.

Es erübrigt noch darauf hinzuweisen, dass eine Reihe persubstituierter Bromnitro- und Polynitroparaffine gegen Alkali ein ähnliches Verhalten zeigt wie die Bromnitromalonsäureester, indem auch hier leicht Brom gegen Kalium vertauscht wird. In diesen Verbindungen scheint ein einziges Bromatom, bezw. eine einzige Nitrogruppe weniger fest als die übrigen, und weniger fest als im Bromnitromethan und im Bromnitroessigester gebunden zu sein. Von den zahlreichen, meist

1) Ber. 24, 3000 [1891]
2) Bull, Soc. chim. 29, 963, [1903].
3) Gazz. chim. ital. 32, II. 235 [1902].

unerklärten Angaben, die sich darüber in der Literatur finden, seien hier einige der wichtigsten angeführt:

$CBr_2(NO_2)_2$ gibt mit alkoholischem oder wässerigem Kali $CBrK(NO_2)_2$ [1]).

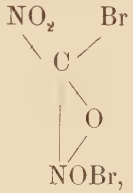
$CClBr(NO_2)_2$ mit alkoholischer Kalilauge $CClK(NO_2)_2$ [2]).

$CCl_3 . CBr(NO_2)_2$ mit wässerigem oder alkohol. Kali $CCl_3 . CK(NO_2)_2$ [3]).

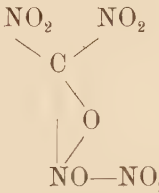
$C(NO_2)_4$ gibt mit alkoholischer Kalilauge $CK(NO_2)_3$ [4]).

$CH_3 . C(NO_2)_3$ { mit wässeriger Kalilauge $CH_3 . CK(NO_2)_2$ [5]).
{ mit methylalkoholischem Kali $CH_2(OCH_3) . CK(NO_2)_2$ [6]).

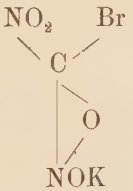
Dies Verhalten scheint nur durch die Annahme erklärlich, dass auch in diesen Verbindungen ein Bromatom, bezw. eine Nitrogruppe sich in anderer Bindung befindet als die anderen, und zwar analog der für die Bromnitromalonsäureester aufgestellten Formel am Sauerstoff einer Nitrogruppe, entsprechend der Formulierung z. B. für Dibromdinitromethan:



und für Tetranitromethan:



und dass die so gebundenen Bromatome bezw. Nitrogruppen die reaktionsfähigen, leicht durch Kalium ersetzbaren Teile sind, so dass z. B. der aus Dibromdinitromethan entstehenden Kaliumverbindung die Konstitutionsformel:



1) S. M. Losanitsch, Ber. 15, 471 [1882]; 16, 51 [1883]; R. Scholl und M. Brenneisen, Ber. 31, 642 [1898].

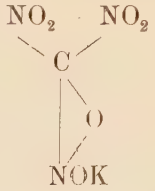
2) S. M. Losanitsch, Ber. 17, 848 [1884].

3) E. ter Meer, Ann. 181, 1 [1876].

4) und 5) A. Hantzsch und A. Rinkenberger, Ber. 32, 628 [1899].

6) J. Meisenheimer, Ber. 36, 434 [1903].

und der aus Tetranitromethan entstehenden die Formel



zuzuschreiben wäre.

Experimentelles.

Bromnitromalonsäuredimethylester.

Der nach der Vorschrift von A. Wahl[1]) durch Nitrirung des Malonsäuredimethylesters mit rauchender Salpetersäure gewonnene rohe Nitromalonester wurde mittels alkoholischen Kalis in das Esterkaliumsalz übergeführt, welches durch Behandeln mit Brom in Chloroformlösung den Bromnitroester liefert.

50 gr Malonsäuredimethylester werden in kleinen Portionen in 150 gr gewöhnliche rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei man durch zeitweises Kühlen dafür sorgt, dass die Temperatur nicht über 30° steigt. Nachdem aller Ester eingetragen ist, lässt man noch etwa eine Stunde stehen, sorgt aber auch während dieser Zeit noch dafür, dass die Temperatur 30° nicht übersteigt. Darauf wird in Eiswasser gegossen, das abgeschiedene Öl im Scheidetrichter mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung der Salpetersäure wiederholt mit viel Wasser durchgeschüttelt und kurze Zeit mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers auf dem Wasserbade bleiben ca. 60 gr rohen Nitroesters zurück (= 90 % der Theorie). Das Rohprodukt wird mit 120 gr absolutem Alkohol verdünnt und unter Kühlung methylalkoholisches Kali zugesetzt, bis die Flüssigkeit eben schwach alkalisch reagiert. Hierbei verbraucht man nicht ganz die berechnete Menge an alkoholischem Kali, weil der rohe Nitroester stets noch etwas unveränderten Malonester enthält. Es scheidet sich sofort das Kaliumsalz des Nitromalonsäuremethylesters als hellgelber Krystallbrei aus, der abgesaugt, mit etwas Alkohol und dann mit Äther gewaschen wird. Man erhält so ein nahezu reines Produkt. Die Ausbeute beträgt ca. 95 %

1) Bull. Soc. chim. 1901, I. 927.

vom angewandten Malonester (= 66 % der Theorie). Durch Einengen der alkoholischen Mutterlaugen erhält man noch einige Gramm.

Das in Wasser sehr leicht lösliche Salz lässt sich gut aus absolutem Alkohol umkrystallisieren und bildet dann schwach gelb gefärbte, meist zu Krystallskeletten vereinigte Blätter, daneben einzelne gut ausgebildete rautenförmige Tafeln vom Schmelzpunkt 206—206,5 °. Beim schnellen Erhitzen im Reagensrohr verpufft es heftig unter Entwicklung schwarzen Rauches.

Zur Weiterverarbeitung auf dem Bromnitroester ist die Reinigung des Kaliumsalzes durch Umkrystallisation nicht erforderlich. Grössere Mengen desselben verarbeitet man zweckmässig in mehreren kleinen Portionen von 20—25 gr nebeneinander.

14,88 gr Brom werden in 75 gr Chloroform gelöst und dazu 20 gr des getrockneten und fein gepulverten Kaliumsalzes unter Umschütteln nach und nach zugegeben. Die Farbe des Broms verschwindet allmälig, während sich gleichzeitig reichlich Bromkalium ausscheidet. Ist alles Kaliumsalz eingetragen, so ist auch die Chloroformlösung, falls das Salz rein war, völlig entfärbt. Andernfalls kann dies durch Hinzufügen noch geringer Mengen Kaliumsalz bewirkt werden. Man saugt dann die Chloroformlösung an der Pumpe vom ausgeschiedenen Bromkalium scharf ab, wäscht noch mit etwas Chloroform nach und trocknet die Lösung des Esters mit wasserfreiem Natriumsulfat. Das Chloroform wird dann abdestilliert und der Rückstand im Vacuum fraktioniert. Unter 16 mm Druck geht die Hauptmenge des Esters konstant bei 133 ° über als fast farbloses Öl von schwachem, etwas an unterchlorige Säure erinnerndem Geruche und neutraler Reaktion. Die Gewichtsmenge des reinen Esters kommt ungefähr der des angewandten Kaliumsalzes gleich, was einer Ausbeute von ca. 83 % der Therorie entspricht. Die letzten Vorläufe und ersten Nachläufe (bis gegen 140 °) enthalten ein nur wenig verunreinigtes noch gut brauchbares Produkt.

Analysen: 0,2078 g Subst. gaben 10,0 ccm N (9 °, 715 mm).
0,1926 g „ „ 0,1431 g Ag Br
Für $C_5H_6O_6NBr$ Ber: N = 5,47 %, Br = 31,25 %
Gef: N = 5,45 „ , Br = 31,61 „

Bromnitromalonsäurediäthylester.

Derselbe wird dem Methylester ganz analog aus Malonsäurediäthylester, bezw. aus dem Kaliumsalze des Nitromalonsäurediäthyl-

esters gewonnen. Letzteres hat A. Wahl[1]) beschrieben. Ich fand, dass das Salz, wie Wahl angibt, bei raschem Erhitzen zwar explodiert. Bei langsamem Erhitzen aber schmilzt es konstant bei 148° und zersetzt sich erst bei höherer Temperatur allmälig.

Aus 150 gr Malonsäurediäthylester erhielt ich 173 gr rohen Nitroester (= 90% der Theorie) und aus 20 gr von letzterem 17 gr reines Kaliumsalz (= 71% der Theorie). Die Ausbeute an reinem Bromnitroester war durchschnittlich etwas geringer wie beim Methylester. 20 gr Kaliumsalz gaben 17—19 gr reinen Ester (ca. 77% der Theorie).

Der Bromnitromalonsäurediäthylester wird ebenso wie der Methylester durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Er destilliert unter 11 mm Druck bei 136—137° über, als schwach rötlich gefärbtes, klares Öl, dessen Geruch etwas an den des freien Broms erinnert. Er reagiert (ebenso wie der Methylester) vollständig neutral. (Unterschied vom Bromnitroessigester, welcher stark sauer reagiert.)

Analysen: 0,1878 g Subst. gaben 8,0 ccm N (10°, 709,5 mm).
0,1772 g Subst. gaben 0,1187 gr AgBr.

Für $C_7H_{10}O_6NBr$ Ber.: N = 4,92%, Br = 28,17%.
Gef.: N = 4,76%, Br = 28,50%.

Über die Bildung von Bromnitromalonester durch Einwirkung von Brom auf Nitromalonester im Sonnenlicht siehe Seite 73.

Verhalten der Bromnitromalonester gegen Jodkalium.

Angefeuchtetes Jodkalistärkepapier wird durch eine Spur des Methyl- oder Äthylesters sofort stark blau gefärbt. Giebt man zu wässeriger Jodkalilösung einen Tropfen Ester, ohne anzusäuern, so findet sofort starke Jodausscheidung statt.

3 gr des Methylesters wurden zu einer wässerigen Lösung von 3,9 gr Jodkalium (= 2 Moleküle JK auf 1 Molekül Ester) gegeben, von dem fest ausgeschiedenen Jod abfiltrirt und das in Lösung befindliche durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff völlig entfernt. Eine Probe der Lösung gab nun auf weiteren Zusatz von Jodkalium keine Jodausscheidung mehr, auch nicht beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure. Aus einer anderen Probe wurde durch Silbernitratlösung nur in Ammoniak ziemlich leicht lösliches Bromsilber ausgeschieden. (Nur Spuren von Jodsilber blieben beim Behandeln des

1) Bull. Soc. chim. 1901, I. 927.

Niederschlages mit Ammoniak ungelöst zurück). Ein Molekül Bromnitroester zersetzt also genau zwei Moleküle Jodkalium.

Die vom ausgeschiedenen Jod befreite wässerige Lösung enthielt das Kaliumsalz des entsprechenden Nitromalonesters gelöst. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein Oel ausgeschieden, welches, mit Äther aufgenommen, leicht als Nitromalonester zu charakterisiren war. Es lieferte mit alkoholischem Kali das oben beschriebene Kaliumsalz, mit alkoholischem Ammoniak bezw. ätherischer Dimethylaminlösung das weiter unten noch zu beschreibende Ammon- bezw. Dimethylaminsalz des Nitroesters.

Es muss hier erwähnt werden, dass auch Bromnitroessigsäureester aus Jodkalilösung direkt (ohne Ansäuern) Jod ausscheidet. Die vom Jod befreite Lösung scheidet aber beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure kein Öl, sondern aufs neue Jod aus.

Verhalten der Bromnitromalonester beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.

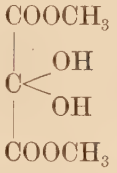
Zersetzung des Methylesters. Bildung von Mesoxalsäuredimethylester.

Etwa 5 g Ester wurden in einem Fraktionirkölbchen ohne weitere Vorsichtsmassregeln erhitzt. Es trat alsbald eine lebhafte Gasentwicklung ein, der Kolben füllte sich mit braunen Dämpfen, die durch das Abflussrohr entwichen. Letzteres trug als Vorlage ein kleines Reagensglas mit seitlichem Ansatz, durch welchen die entwickelten Gase in eine zweite mit Wasser gefüllte Vorlage gelangten. Die braunen Dämpfe wurden von dem vorgelegten Wasser völlig farblos aufgenommen. Das Wasser enthielt neben Bromwasserstoff salpetrige Säure, also die Zersetzungprodukte von Nitrosylbromid. Bei weiterem Erhitzen destillirt allmählich ein von beigemengtem Nitrosylbromid dunkelbraun gefärbtes Oel über, welches im vorgelegten Reagensglase aufgefangen wird. Nach beendigter Zersetzung reinigt man das Destillat von Nitrosylbromid, indem man dieses durch Erwärmen austreibt und mittels eines bis etwa zur Mitte des Gefässes reichenden mit der Saugpumpe verbundenen Glasrohres absaugt.

Man erhält auf diese Weise ein nur schwach gelb gefärbtes Oel, welches aus unreinem wasserfreien Mesoxalsäureester besteht. Lässt man dasselbe erkalten, fügt etwas (nicht zuviel!) Wasser hinzu und schüttelt gut durch, so erwärmt sich die Flüssigkeit beträchtlich und beginnt (eventuell nach kurzem Reiben mit dem Glasstabe) schon

nach kurzer Zeit Krystalle auszuscheiden, die sich rasch vermehren, bis nach Verlauf von etwa zehn Minuten die ganze Masse zu einem festen Krystallkuchen erstarrt ist.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle von Dioxymalonsäuredimethylester



werden an der Saugpumpe abfiltrirt, mit wenig Alkohol und dann mit Petroläther gewaschen und zur völligen Reinigung einmal aus Ligroin und einmal aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so aus Benzol prachtvolle wasserklare taflige und säulenförmige Krystalle, oder aus Ligroin weisse durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 77,5° (uncorr). In den Angaben, die L. Bouveault und A. Wahl[1]) über diesen Körper ebenso wie über den Aethylester machen und die mir erst nach Abschluss meiner Untersuchungen zur Kenntniss kamen, fand ich meine Beobachtungen über die beiden Körper im wesentlichen bestätigt.

Der Dioxymalonsäuredimethylester ist in Wasser schon in der Kälte ungemein leicht löslich, auch in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton schon in der Kälte leicht löslich; in Petroläther löst er sich nur schwer, in Ligroin und in Benzol in der Kälte schwer, leicht beim Erwärmen. Versetzt man die klare wässerige Lösung des Körpers mit einer ebensolchen von essigsaurem Phenylhydrazin, so scheidet sich momentan das Phenylhydrazon als schwach gelb gefärbtes Öl aus.

Analyse: 0,3102 g Subst. gaben 0,1386 g H_2O und 0,4169 g CO_2

Für $C_5H_8O_6$ Ber. C = 36,58 %, H = 4,94 %

Gef. C = 36,65 „ H = 4,96 „

Man erhält den Körper auch, wenn man den (am besten von Nitrosylbromid befreiten) wasserfreien Mesoxalsäureester längere Zeit in einem offenen Gefäss an der Luft stehen lässt. Durch allmäliges Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft geht der wasserfreie Mesoxalsäureester nach und nach in den Dioxymalonsäureester über, der sich in grossen schön ausgebildeten Krystallen ausscheidet.

1) Bull. Soc. chim. 29. 936 [1903.]

Zersetzung des Aethylesters: Bildung von Mesoxalsäurediäthylester.

Die Zersetzung des Bromnitromalonsäurediäthylesters verläuft der des Methylesters ganz analog. Doch ist es hier nicht nötig, den Ester selbst überzudestilliren, um völlige Zersetzung zu bewirken. Man erhitzt den Ester (unterm Abzuge!) in einem Fraktionirkölbchen, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen und der Kolbeninhalt nur noch schwach gefärbt ist. Es destilliren dabei nur wenige dunkelgefärbte Tropfen über. Den Rückstand giest man nach dem Erkalten in ein Reagensglas oder Bechesgläschen, fügt einige Tropfen (nicht zuviel!) Wasser hinzu, isolirt die nach einigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle wie beim Methylester und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Ligroin und Benzol.

Auf diese Weise erhält man den Dioxymalonsäurediäthylester in schönen grossen wasserhellen Krystallen, meist vierseitigen Tafeln, teils auch beiderseits zugespitzten Prismen vom Schmelzpunkt 57°. Der Ester ist im Wasser schon in der Kälte sehr leicht löslich, löst sich auch in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton schon in der Kälte leicht, schwer in Petroläther. In Benzol und Ligroin ist er in der Kälte schwer löslich, leicht beim Erwärmen und krystallisirt daraus in prachtvollen grossen Krystallen. Auch aus Schwefelkohlenstoff lässt er sich leicht umkrystallisiren; er ist darin in der Wärme sehr leicht, in der Kälte ziemlich leicht löslich. Die wässerige Lösung des Esters reagirt schwach sauer. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung scheidet sie sofort das hellgelbe, ölige Phenylhydrazon aus.

Analyse; 0,2997 g Subst. gaben 0,1707 H_2O und 0,4820 g CO_2

Für $C_7H_{12}O_6$ Ber. C = 43,75 %, H = 6,25 %

Gef. C = 43,86 „ H = 6,32 „

Anmerkung. Bromnitroessigsäuremethylester spaltet beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck ebenfalls Nitrosylbromid ab. Doch entsteht nicht der (analog der Bildung von Mesoxalester) zu erwartende Glyoxylsäureester, da das Destillat nicht mit Phenylhydrazin reagirt. Dasselbe erstarrte nach längerem Stehen krystallnisch. Die Krystalle, die noch mit geringen Mengen eines in Wasser unlöslichen Öles vermischt waren, wurden als freie Oxalsäure identifizirt.

Einwirkung von Dimethylamin auf Bromnitromalonsäuredimethylester.

5 g des Esters wurden mit 20 g trockenen Äthers verdünnt und mit 15,5 g einer ebenfalls trockenen ätherischen 17,5 procentigen Dimethylaminlösung (= 3 Mol. Base auf 1 Mol. Ester) versetzt. Sofort schied sich das Dimethylaminsalz des Nitromalonsäuredimethylesters als hellgelb gefärbter Krystallbrei aus, der nach etwa fünf bis zehn Minuten abfiltrirt und mit etwas Äther gewaschen wurde.

Das Gewicht des nicht weiter gereinigten Salzes betrug nach ½ stündigem Trocknen im Vacuum neben Schwefelsäure 4,6 g. Theorie aus 5 g Ester: 4,31 g. Das Salz ist spurenweise durch Bromhydrat verunreinigt. In Wasser ist es schon in der Kälte leicht löslich, in Alkohol in der Kälte schwer, leicht beim Erwärmen, unlöslich in Äther. Aus Alkohol — in dem es übrigens leicht übersättigte Lösungen bildet, wie auch die Aminsalze der Nitromalonester — krystallisirt es in kleinen schön ausgebildeten fast farblosen Prismen oder schwach gelb gefärbten Krystallaggregaten. Der Schmelzpunkt liegt bei 150°.

Analyse: 2,2002 g Subst. gaben 22,2 ccm N (9°, 711,5 mm)

Für $C_7H_{14}O_6N_2$ Ber: N = 12,61 %

Gef. N = 12,46 „

Die ätherische Mutterlauge vom ausgeschiedenen Dimethylaminsalz hinterlässt beim vorsichtigen Abdestilliren der Hauptmenge des Aethers ein gelbes ungemein flüchtiges Oel, dessen eigentümlicher stechender Geruch lebhaft an den des Chlordimethylamins erinnert. Beim Erhitzen des Rückstandes unter gewöhnlichem Druck im Fraktionirkolben destillirt zunächst die Hauptmenge des noch vorhandenen Aethers weg, dann ein Gemenge des Oeles mit Aether, wobei das Thermometer langsam steigt bis 65°, bei welcher Temperatur die letzten Tropfen übergehen. Gegen Ende der Destillation findet eine plötzliche explosionsartige Zersetzung der noch im Kolben befindlichen Oelrückstände statt.

Da schon der so lebhaft an Chlordimethylamin erinnernde Geruch in dem isolirten Körper Bromdimethylamin vermuten liess, wurde diese bis jetzt noch nicht beschriebene Verbindung zum Vergleiche hergestellt.

Nach der etwas modifizirten Methode von Berg[1]) für Chlordimethylamin wurde durch Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium

1) Ann de chim. 1894. 3. 319.

auf die genau berechnete Menge bromwasserstoffsauren Dimethylamins (unter guter Kühlung) das Bromdimethylamin als gelbes sehr flüchtiges Oel von demselben eigentümlichen, stechenden und lebhaft an Chlordimethylamin erinnernden Geruche, wie ihn das obige Produkt zeigte, gewonnen. Unter gewöhnlichem Druck destillirte die Hauptmenge bei 64—66° über (Therm. i. D. bis 15°) als gelbrot gefärbtes Oel, das, wie die Analyse zeigte, schon nach dieser einmaligen Destillation nahezu rein war.

Analyse: 0,2257 g Subst. gaben 0,3390 g Ag Br.
Für C_2H_6 NBr Ber. 64,52 % Br.
Gef. 63,91 % „

Nach mehrtägigem Stehen (im geschlossenen Gefäss) verwandelt sich das Bromdimethylamin in eine geruchlose, rotgelbe Krystallmasse, die sich in Aether nicht löst Behandelt man die Krystalle mit Wasser, so geht ein Teil mit gelber Farbe in Lösung, während ein rotgelbes Oel ungelöst zurückbleibt. Zugleich tritt intensiver Bromgeruch auf.

Einwirkung von Ammoniak auf Bromnitromalonester.

I. Einwirkung von Ammoniak in trockener ätherischer oder alkoholischer Lösung.

In eine Lösung von 5 g Bromnitromalonsäurediäthylester in 40 g trockenen Äthers, die durch ein mit Natronkalk beschicktes Rohr gegen Luftfeuchtigkeit geschützt ist, wird ein Ammoniakstrom eingeleitet, der zwei mit Natronkalk beschickte Trockentürme passirt hat. Die Ätherlösung trübt sich schnell und scheidet einen weissen, schwach gelbstichigen Niederschlag aus. Nach fünf bis sechs Minuten ist die Reaktion beendet. Das ausgeschiedene Salz wird abfiltrirt und vom Filtrate sofort der Äther mit dem überschüssigen Ammoniak abgesaugt. (Bei längerem Stehen scheidet sich Bromammonium aus).

Der durch Ammoniak gefällte Niederschlag besteht aus dem nahezu reinen wohlbekannten Ammonsalz des Nitromalonsäurediäthylesters. Es zeigt in den Löslichkeitsverhältnissen, Krystallform und Schmelzpunkt (durchsichtige Krystallnadeln und breite Blätter vom Schmelzpunkt 162°) gänzliche Übereinstimmung mit einem zum Vergleiche aus Nitromalonester bereiteten Präparate. Auch die Analyse bestätigte die Identität.

0,2419 g Subst. gaben 0,1675 g H_2O und 0,4058 g CO_2
Für $C_7H_{14}O_6N_2$ Ber: C = 37,84 %, H = 6,31 %
Gef: C = 37,91 „ H = 6,37 „

Das rohe Salz ist spurenweise (in höherem Masse aber nach längerem Stehen mit der ammoniakalischen Lösung) durch Bromammonium verunreinigt. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol konnte es leicht völlig gereinigt werden. Die Ausbeute an reinem Salz entsprach nur etwa 67 % der Theorie. (Aus 5 g Ester 1,5 g Salz).

Auch beim Versetzen des mit Alkohol etwas verdünnten Bromnitromethyl- oder -äthylesters mit alkoholischem Ammoniak scheidet sich sofort das Ammonsalz des betreffenden Nitromalonesters aus. Der wenn auch geringen Löslichkeit dieser Salze in Alkohol entsprechend, ist die Menge der entstehenden Ausscheidung eine noch geringere, wie bei Anwendung der ätherischen Lösung. Aus 12 g Äthylester erhielt ich 4,3 g Ammonsalz (= 46 % der Theorie), und aus 3 g Methylester 1,25 g Salz (= 55 % der Theorie).

Lässt man die von dem Ammonsalze abfiltrirte ätherische Lösung stehen, so scheidet sich reichlich Bromammonium aus, durch Einwirkung des überschüssigen Ammoniaks auf den neben dem Nitroesterammonsalz entstehenden Bromstikstoff, bezw. dessen Zersetzungsprodukt. Um den Bromstickstoff zu fassen, muss darum von dem ätherischen Filtrate sofort der Äther mit dem überschüssigen Ammoniak abgesaugt werden, der Flüchtigkeit des Bromstickstoffes wegen immerhin mit einiger Vorsicht. Das zurückbleibende gelbe Öl besteht im wesentlichen aus einem Gemenge zweier Körper, von denen der eine, ungemein stechend riechend, als Bromstickstoff anzusprechen ist. Dafür spricht einmal die analoge Bildung von Bromdimethylamin neben dem Dimethylaminsalz des Nitroesters bei der Einwirkung dieser Base auf den Bromnitroester, und zweitens die Bildung von Kaliumnitrit und Bromkalium beim Behandeln des Ölrückstandes mit wässerigem oder alkoholischem Kali. Eine Probe des Öles mit alkoholischem Kali versetzt scheidet sofort ein Gemenge von Bromkalium und Kaliumnitrit aus. (Nachweis der salpetrigen Säure mit m-Phenylendiamin sowie durch Kuppelung des damit diazotirten sulfanilsauren Natriums mit Phenol und mit R-Salz.)

Am zweckmässigsten schüttelt man den Ölrückstand mit wässeriger Kali- oder Natronlösung durch und nimmt das sich nicht darin lösende Öl wieder mit Äther auf. In der wässerigen Lösung lässt sich salpetrige Säure neben Bromwasserstoff nachweisen. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Abdunsten des Äthers wiederum ein gelbes Öl. Dasselbe ist ein recht complicirtes Gemisch, aus welchem bis jetzt noch kein reines einheitliches Produkt isolirt werden konnte.

II. Einwirkung von Ammoniak in wässeriger Lösung auf Bromnitromalonester.

Wie zu den vorstehend beschriebenen Versuchen wurde auch hier Bromnitromalonsäurediäthylester verwandt, dessen Halogengehalt analytisch bestimmt war.

0,1436 g Subst. gaben 0,0954 g AgBr.

$C_7H_{10}O_6NBr$ Ber. Br = 28,17 %

Gef. Br = 28,22 „

Schüttelt man den Ester mit etwa der fünffachen Menge concentrirten wässerigen Ammoniaks kräftig durch, so geht er im Verlauf von vier bis fünf Minuten (ohne Rücksicht auf die angewandte Menge) mit gelber Farbe völlig klar in Lösung. Dabei tritt, besonders bei Anwendung grösserer Mengen, beträchtliche Temperaturerhöhung ein. Säuert man die Flüssigkeit nun vorsichtig unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure an, bis die alkalische Reaktion eben verschwunden ist, so scheidet sich ein hellgelber krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird abfiltrirt, mit Alkohol und Äther gewaschen und bis zur Schmelzpunktkonstanz aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es ist das schon oben beschriebene Ammonsalz des Nitromalonsäurediäthylesters vom Schmelzpunkt 162°.

Analyse: 0,3426 g Subst. gaben 37,0 ccm N (8,5°, 722 mm)

$C_7H_{14}O_6N_2$ Ber. N = 12,61 %

Gef. N = 12,35 „

Das wässerige Filtrat enthält noch reichliche Mengen des Salzes neben Ammonsulfat, Urethan, Bromstikstoffen und anderen Produkten. Säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, so wird durch Zersetzung des Ammonsalzes der freie Nitromalonester als Öl ausgeschieden, das man mit Äther extrahirt. Man wiederholt diese Operation, bis bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure keine Trübung mehr eintritt. Neben dem Nitromalonester geht dabei auch das Urethan in den Äther, sowie Bromstickstoff etc. Aus der ätherischen Lösung kann man durch Versetzen mit ätherischem oder alkoholischem Ammoniak den Nitromalonester vollständig als Ammonsalz ausfällen.

Das Urethan, das ebenfalls leicht in die ätherische Lösung geht, kann man ihr durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser entziehen und durch Eindunsten der Auszüge isoliren. Aus 10 gr Bromnitroester wurden 1,6 g Urethan erhalten, d. i. die Hälfte der theoretisch möglichen Menge (3,14 g). Das Urethan bildet sich übrigens schon sofort beim Auflösen des Bromnitroesters in der wässe-

rigen Ammoniaklösung. Denn extrahirt man diese (ohne anzusäuern) mit Äther, so bleiben nach Abdunsten desselben reichliche Mengen Urethan zurück.

Aus der vom Nitromalonester und Urethan befreiten ätherischen Lösung lässt sich bei der ungemeinen Flüchtigkeit und überaus leichten Zersetzlichkeit der Bromstickstoffe kaum ein einheitliches Produkt isoliren. Beim Abdunsten des Äthers bleibt ein gelbes, stechend riechendes, stark halogenhaltiges Öl zurück, das im Vaccuum destillirt unter 23 mm Druck bei 54—57° überging. Die Analyse ergab einen Gehalt von 5,6 % Stickstoff und 65,39 % Brom (0,1897 g Subst. gaben 8,9 ccm N (8°, 707 mm) und 0,1727 g Subst. gaben 0,2654 g AgBr).

Versetzt man das Öl oder die von Nitromalonester und Urethan befreite ätherische Lösung mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man einen fast weissen krystallinischen Niederschlag, der aus Kaliumbromid und Kaliumnitrit, also den Bromstikstoffzersetzungsprodukten besteht.

Einwirkung von Brom auf Nitromalonsäureester im Sonnenlicht.

In einen durch ein Chlorcalcuimrohr gegen Luftfeuchtigkeit geschützten Kolben wurden zu der Lösung von 5 g Nitromalonsäuredimethylester in 30 ccm trockenen Chloroforms 4,5 g getrocknetes Brom hinzugefügt und die Flüssigkeit dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Alsbald begann eine gleichmässige Bromwasserstoffentwicklung, die erst nach Verlauf von etwa vier Stunden allmählich nachliess. Die Lösung war nur noch schwach gefärbt. Nach weiterem etwa einstündigem Stehen wurde das Chloroform abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fraktionirt. Die Hauptmenge destillirte unter 16 mm Druck bei 133,5 bis 135°, was dem Siedepunkt des Seite 64 beschriebenen Bromnitromalonesters entspricht.

In gleicher Weise wurde die Bromirung statt in Chloroformlösung in einer solchen von Eisessig ausgeführt. Da Bromwasserstoff in diesem beträchtlich löslich ist, scheint die Gasentwicklung träger. Aber auch hier lässt sie nach etwa vier Stunden nach, und die Lösung ist nach Verlauf dieser Zeit nur noch schwach gefärbt. Man isolirt den Ester durch Ausfällen mit Wasser und Trennung des abgeschiedenen Öls im Scheidetrichter. Darauf verdünnt man mit Äther, schüttelt die ätherische Lösung zur Entfernung von Bromwasserstoff wiederholt mit Wasser durch und destillirt nach Abdunsten des Äthers den Ester im Vacuum. Der Siedepunkt lag unter 14 mm Druck bei 132°.

In beiden Fällen unterscheiden sich die erhaltenen Bromnitromalonsäureester nicht von dem aus Nitromalonesterkalium hergestellten.

Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck entwickeln sie braune Dämpfe von Nitrosylbromid; das zurückbleibende Öl krystallisirt beim Anfeuchten mit Wasser. Die Krystalle sind nach kurzem Abpressen auf Thon rein weiss und schmelzen bei 77°. (Der Schmelzpunkt des Dioximalonsäuredimethylesters war bei 77,5° gefunden worden.)

Beim Versetzen mit ätherischer Dimethylaminlösung liefern die erhaltenen Ester die quantitative Menge des oben beschriebenen Nitromalonesterdimethylaminsalzes vom Schmelzpunkt 150°.

Curriculum vitae.

Geboren am 21. Oktober 1878 zu Johannisberg a. Rhein, genoss ich meine Vorbildung am Realprogymnasium zu Geisenheim und an dem humanistischen Kaiser-Wilhelms-Gymnasium zu Montabaur, welches ich Ostern 1898 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich bezog darauf die Universität München, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Nachdem ich unter den Professoren Muthmann, K. Hofmann und Piloty vier Semester in der anorganischen, und unter J. Thiele und R. Willstätter drei Semester in der organischen Abteilung des Universitätslaboratoriums gearbeitet und die vorgeschriebenen Prüfungen bestanden hatte, begann ich unter der Leitung Prof. Willstätters meine Inaugural-Dissertation über neue Bisubstitutionsprodukte der Essigsäure und Malonsäure. Die Arbeit wurde im Sommersemester 1904 vollendet.